CIDNP und Stereochemie bei Umlagerungsreaktionen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Lutz Wilde
aus Leitmeritz

Göttingen 1976

1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534917_0024

CIDNP und Stereochemie bei Umlagerungsreaktionen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Lutz Wilde
aus Leitmeritz

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D7
Refererent: Prof. Dr. U. Schöllkopf
Korreferent: Prof. Dr. W. Lüttke
Tag der mündl. Prüfung: 31.10.1975

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Dr. F. Gerhart

während der Zeit vom September 1972 bis August 1975 im Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt.

Für die Themenstellung, sowie für viele Anregungen und Diskussionen möchte ich meinem verehrten Lehrer auch an dieser Stelle herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. U. Schöllkopf danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	1
B. CIDNP-Spektroskopie	5
C. CIDNP und Stereochemie bei chiraler Produktbildung/Theoretische Grundlagen	8
1) Spektroskopische Ermittlung von R_{Ges} und R_r/"Naives" Modell	10
2) Berücksichtigung "CIDNP-inaktiver" Radikalpaare	12
3) Allgemeine Behandlung/Radikalischer Modul	15
D. Umlagerungen diastereomerer Substrate	
1) Allgemeines/Die wandernde Gruppe	21
2) Symmetrie-erlaubte Umlagerungen	
a) 1,4-Verschiebungen zum Atom mit freiem Elektronenpaar/Allgemeines	24
b) Die Umlagerung von 2-Alkoxychinolin-N-oxiden zu N-Alkoxy-2-chinolonen	27
c) Quantitative Interpretation der 2-Alkoxychinolin-N-oxid-Umlagerung/Mögliche Beteilung "CIDNP-inaktiver" Radikalpaare	30

Seite

3) Symmetrie-verbotene Umlagerungen

a) 1,2-Verschiebungen zum Atom mit freiem Elektronenpaar/Allgemeines 32

b) Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung 35

c) Wittig-Umlagerung 39

d) Meisenheimer-Umlagerung 40

4) Konkurrenz: radikalische/ionische Reaktion 42

5) Temperaturabhängigkeit des radikalischen Moduls

a) Bestimmung der Differenzen von Aktivierungsparametern bei radikalisch/synchroner Konkurrenz/Allgemeines 46

b) Temperaturabhängigkeit der Chlorid-CIDNP/Radikalischer Modul und Aktivierungsparameter 49

E. Zusammenfassung 53

Experimenteller Teil

	Seite
A. Allgemeines	54
B. Versuche zur Darstellung der wandernden Gruppe	
1. Phenylessigsäurechlorid	55
2. Desoxybenzoin	55
3. Äthyldesoxybenzoin	56
4. 1,2-Diphenyl-2-methylbutanon	56
5. 1,2-Diphenyl-2-methylbutanol	57
6. Trennung des Diastereomerengemisches von 1,2-Diphenyl-2-methylbutanol in die beiden Enantiomerengemische	57
7. Erythro-1,2-Diphenyl-2-methylbutyltosylat	59
C. Versuche zur Umlagerung der 2-Alkoxychinolin-N-oxide	
1. 2-Chlorchinolin-N-oxid	61
2. 2-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-chinolin-N-oxid	61
3. N-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-2-chinolon	63
4. 2-Chinolinol-N-oxid	63
5. 1,2-Diphenyl-2-methylbutylchlorid	64
6. Thermolyse von feuchtem 2-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-chinolin-N-oxid	64
7. CIDNP-spektroskopische Untersuchung zur Umlagerung der 2-Alkoxychinolin-N-oxide	65

Seite

D. Versuche zur Sulfoniumylid-Sulfid-Umlagerung

1. Threo-Methyl-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-sulfid 66

2. Threo-Methyl-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-sulfid plus Phenacylbromid 67

E. Versuche zur Stevens-Umlagerung

1. Threo-1,2-Diphenyl-2-methylbutyl-amin 68

2. Threo-N,N-Dimethyl-N-(1,2-diphenyl-2-methyl-butyl)-amin 69

3. Threo-N,N-Dimethyl-N-(1,2'diphenyl-2-methyl-butyl)-amin plus Phenacylbromid 70

F. Versuche zur Meisenheimer-Umlagerung

1. Threo-N,N-Dimethyl-N-(1,2-diphenyl-2-methyl-butyl)-N-oxid-hydrochlorid 71

2. CIDNP-spektroskopische Untersuchungen zur Meisenheimer-Umlagerung 72

G. Versuche zur Wittig-Umlagerung

1. Benzyl-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-äther 73

2. CIDNP-spektroskopische Untersuchungen zur Wittig-Umlagerung 74

Seite

H. Versuche zur Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung

1. p-Tolyl-sulfensäurechlorid 75

2. p-Tolyl-sulfensäure-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-ester 76

3. CIDNP-spektroskopische Untersuchungen zur Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung 77

T h e o r e t i s c h e r T e i l

A. Einleitung und Problemstellung

1967 beobachteten H.Fischer, J.Bargon und U.Johnson[1] sowie H.R.Ward und R.G.Lawler[2], daß in Magnetfeldern ablaufende chemische Reaktionen zu Fehlbesetzungen der Kernspinniveaus führen. Diese Erscheinung, die sich in den NMR-Spektren der Reaktionsprodukte durch das Auftreten von Emissions- oder verstärkten Absorptionslinien zu erkennen gibt, wird als "chemisch induzierte dynamische Kernspin Polarisation"[3] (engl.:Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarisation, CIDNP) bezeichnet. Nach dem derzeitigen Stand der Theorie[4-8] tritt CIDNP nur bei solchen Reaktionsprodukten auf, die über Radikalpaar-Vorstufen gebildet werden; die CIDNP-Spektroskopie ermöglicht somit einen eleganten und eindeutigen Nachweis solcher radikalischer Reaktionsmechanismen.

---

1) J.Bargon, H.Fischer und U.Johnson, Z.Naturforsch. 22a, 1551 (1967).

2) H.R.Ward und R.G.Lawler, J.Amer.chem.Soc. 89,5518 (1967).

3) J.Bargon und H.Fischer, Z.Naturforsch. 22a, 1556 (1967).

4) G.L.Closs und A.D.Trifunac, J.Amer.chem.Soc. 92,2183 (1970).

5) R.Kaptein und J.L.Oosterhoff, Chem.Phys.Lett. 54,3912 (1971).

6) H.Fischer, Z.Naturforsch. 25a, 1957 (1970).

7) R.Kaptein, J.Amer.chem.Soc. 94, 6258 (1972).

8) A.R.Lepley und G.L.Closs, "Chemical Induced Magnetic Polarisation", Interscience, New York (1973).

Eine Schwierigkeit bei der Interpretation von CIDNP-Spektren, auf die bereits vor einiger Zeit hingewiesen worden ist[9], besteht jedoch darin, daß eine beobachtete CIDNP gewöhnlich lediglich die Aussage gestattet, daß das betreffende Reaktionsprodukt zumindest zum Teil auf radikalischem Wege gebildet wird; unklar bleibt stets, inwieweit konkurrierende nicht-radikalische Prozesse zur Produktbildung beitragen.

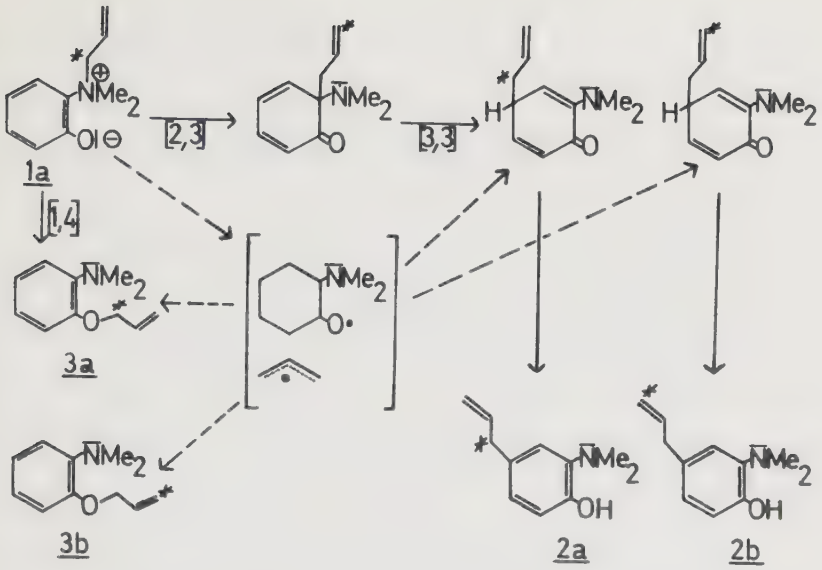
Dieses Problem, das sich nur dann stellt, wenn ein und dasselbe Reaktionsprodukt auf mehreren Wegen - einem radikalischen und einem oder mehreren nicht-radikalischen - gebildet werden kann, läßt sich prinzipiell nur dann klären, wenn erzwungen werden kann, daß die konkurrierenden Reaktionswege insgesamt zu mehreren Reaktionsprodukten führen und wenn die einzelnen Mechanismen sich zugleich im Produktverhältnis unterscheiden.

Auf diese Weise konnte z.B. mit Hilfe der CIDNP-Spektroskopie das Ausmaß der Radikalpaar-Reaktion für die Bildung des Allylphenols 2 und des Äthers 3 aus dem im Allylrest partiell deuterierten Aniliniumbetain 1 bestimmt werden.[10]

---

9) J.Jakobus, Chem.Comm. 1970,709.

10) W.D.Ollis, F.D.Sutherland und Y.Thebtaranouth, ebenda, 1973,654.



Wenn - wie häufig der Fall - die radikalische und eine (eventuell) konkurrierende nicht radikalische Reaktion nicht zu Produktgemischen, sondern weitgehend einheitlich zu ein und demselben Reaktionsprodukt führen, läßt sich das oben erwähnte Verfahren allerdings nicht unmittelbar anwenden. Die Bildung von Produktgemischen sollte sich in diesem Falle jedoch durch Verwendung chiraler Verbindungen erreichen lassen; Voraussetzung wäre hierbei, daß im Zuge der Reaktion eine zum Chiralitätszentrum führende Bindung gelöst wird, daß radikalische und nicht-radikalische Reaktion sich hinsichtlich ihrer Stereochemie unterscheiden und daß sich das Produktverhältnis NMR-spektroskopisch ermitteln läßt. Letzteres erfordert eine "Referenz-Asymmetrie"; im Falle nur eines Chiralitätszentrums im Sub-

strat (optisch aktives Substrat) also ein optisch aktives Solvens oder aber (mindestens) ein weiteres Chiralitätszentrum in der Ausgangsverbindung (diastereomere Substratformen).

Eine Konkurrenz radikalischer und nicht-radikalischer Mechanismen sollte sich am präzisesten feststellen lassen, wenn die nicht-radikalische Reaktion sterisch möglichst einheitlich verläuft, wie dies z.B. bei sigmatropen Verschiebungen der Fall ist. Die vorliegende Arbeit befaßt sich deshalb zunächst mit Umlagerungen, bei denen neben einem radikalischen Verlauf ein sigmatroper Mechanismus theoretisch erlaubt bzw. experimentell nachgewiesen ist. Zum anderen sollte geprüft werden, ob die CIDNP-spektroskopisch ermittelte Stereochemie der Radikalpaar-Reaktion tatsächlich repräsentativ für die Stereochemie aller radikalischer Umlagerungsschritte ist; Aufschluß hierüber schien möglich anhand "symmetrie-verbotener" Umlagerungen.

B. CIDNP-Spektroskopie

Als CIDNP bezeichnet man das Auftreten von Emissions- und verstärkten Absorptionslinien in NMR-Spektren von Radikalpaar-Reaktionsprodukten, die während oder kurz nach Ablauf der Reaktion aufgenommen werden. CIDNP äußert sich demnach durch eine vom thermodynamischen Gleichgewicht (Boltzmann-Verteilung) abweichende Besetzung der Kernspinniveaus ("Kernspin-Polarisation"). Im Folgenden sei kurz dargestellt, wie es zu solch einer Fehlbesetzung der Kernspinniveaus im Reaktionsprodukt kommen kann.

Bereits frühzeitig wurde erkannt, daß CIDNP durch Spin-Spin-Wechselwirkungen in Radikalpaaren zustande kommt; basierend auf dem Spin-Hamilton-Operator solcher Systeme und unter Annahme nicht-adiabatischer Schritte ("sudden steps") entwickelten vor allem Closs[4], Kaptein[5] und Fischer[6] Modellvorstellungen, die eine quantitative Beschreibung des CIDNP-Effekts gestatten. Es wird angenommen, daß sich ein Radikalpaar nicht-adiabatisch("sudden") bildet ($t \leq 10^{-11}$sec.) und daß die Spin-Multiplizität der Vorstufe beim Übergang ins Radikalpaar infolgedessen erhalten bleibt. Die so zunächst erreichten Nicht-Eigenfunktionen unterliegen im Folgenden einer"zeitlichen Entwicklung" (time-development), die zu einer "Oszillation" der Spinfunktionen führt. In starken Magnetfeldern ($H \geq 1$ KGauss) erfolgt hierdurch im wesentlichen eine zeitabhängige Mischung der S- und T_0-Zustände.

$$^{n}\psi(t) = \left[^{n}c_S(t)\ S + {}^{n}c_{T_o}(t)\ T_o\right]\chi^{n}$$

χ = Kernspinfunktion

Für den Fall einer Triplett-Vorstufe erhält man für $\left[^{n}c_S(t)\right]^2$ z.B.

$$\left[^{n}c_S(t)\right]^2 = \frac{a_n^2}{\omega^2}\sin^2\omega t$$

mit

$$a_n = \tfrac{1}{2}(\Delta g \beta H_o + \sum_j {}^{a}\tfrac{A_j}{4} M_j - \sum_k {}^{b}\tfrac{A_k}{4} M_k)$$

$$\Delta g = g_a - g_b$$

$$\omega^2 = J^2 + a_n^2$$

J = Elektron-Elektron-Kopplung

A = Hyperfeinkonstante

M = Kernspinquantenzahl

Nimmt man für die Rekombinationswahrscheinlichkeit P(t) an, daß für sie ein Ausdruck der Form

$$P(t) = f(t)\left[^{n}c_S(t)\right]^2$$

gilt, so wird die Rekombinationswahrscheinlichkeit offenbar abhängig vom Kernspinzustand, d.h. es ergeben sich Fehlbesetzungen.

Die Art des zu erwartenden CIDNP-Spektrums kann qualitativ durch die Kaptein'schen-Formeln+) vorhergesagt

---

+) R.Kaptein, J.Amer.chem.Soc. 94,6251 (1972).

werden. Man multipliziert die Vorzeichen verschiedener Parameter und erhält ein Gesamt-Vorzeichen.

Für Energiepolarisation: ($\Delta g \neq 0$)

$$P = \mu \varepsilon A_{\Delta g}$$

\+ ≙ Absorption
\- ≙ Emission

Für den Multiplett-Effekt: ($\Delta g = 0$)

$$P = \mu \varepsilon A_j A_k J_{ab} \sigma$$

\+ ≙ Emission/Absorption
\- ≙ Absorption/Emission

Die Parameter haben folgende Bedeutung:

μ = + für Triplett-Vorstufe oder Sekundär-Käfig-Reaktion
\- für Singlett-Vorstufe

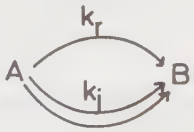
ε = + für Rekombinationsprodukt
\- für Transferprodukt

Δg = + für den Kern im Radikal mit höherem g-Wert
\- für den Kern im Radikal mit niedrigerem g-Wert

σ = + für Protonen j und k im gleichen Radikal
\- für Protonen j und k in verschiedenen Radikalen

c. CIDNP und Stereochemie bei chiraler Produktbildung/ Theoretische Grundlagen

Geht ein Substrat A auf mehreren Reaktionswegen in ein Produkt B über, so sollte man CIDNP immer dann beobachten, wenn einer der Reaktionswege über Radikalpaare verläuft.



Ein radikalischer Anteil w_r

$$w_r = k_r / \sum_j k_j + k_r \qquad (1)$$

sollte sich mit Hilfe der CIDNP-Spektroskopie bestimmen lassen, wenn B in mindestens zwei NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Formen - z.B. Diastereomeren, optische Antipoden - gebildet wird und wenn radikalische und nicht-radikalische Mechanismen zu unterschiedlichen Produktverhältnissen führen.

Im Folgenden sei der Fall betrachtet, daß sowohl A als auch B nur jeweils ein Asymmetriezentrum enthalten+); die möglichen Formen A und B seien bezeichnet als A_R,A_S bzw. B_R,B_S (R und S entsprechend der Cahn-Ingold-Prelog-Notation[11]). Bezeichnet man die im Zuge der radikalischen Reaktion bzw. bei den nicht-radikalischen Schritten ge-

---

+) Anm.: Gleiches gilt für Diastereomeren

11) R.S.Cahn, C.K. Ingold und V.Prelog, Angew.Chem. 78,413 (1966).

bildeten Konzentrationen an B_R und B_S als $\left[B_R^r\right]$, $\left[B_S^r\right]$ bzw. $\left[B_R^j\right]$, $\left[B_S^j\right]$, so lassen sich die einzelnen Reaktionsschritte durch "Retentionsgrade" R_r und R_j charakterisieren, die für den Fall $A = A_R$ gegeben sind durch

$$R_r = \frac{\left[B_R^r\right] - \left[B_S^r\right]}{\left[B_R^r\right] + \left[B_S^r\right]}$$

bzw.

$$R_j = \frac{\left[B_R^j\right] - \left[B_S^j\right]}{\left[B_R^j\right] + \left[B_S^j\right]} \qquad (2)$$

Diese Retentionsgrade verhalten sich additativ, d.h. für den insgesamt zu beobachtenden Retentionsgrad R_{Ges} gilt:

$$R_{Ges} = \frac{\left[B_R\right] - \left[B_S\right]}{\left[B_R\right] + \left[B_S\right]} = \frac{k_r R_r + \sum_j k_j R_j}{k_r + \sum_j k_j} \qquad (3)$$

(3) läßt sich umformen zu

$$R_{Ges} = \frac{k_r R_r}{k_r + \sum_j k_j} + \left(1 - \frac{k_r}{k_r + \sum_j k_j}\right) \frac{\sum_j k_j R_j}{\sum_j k_j} \qquad (4)$$

woraus man mit (1) und $\sum_j k_j R_j / \sum_j k_j = \overline{R_j}$ erhält

$$w_r = \frac{R_{Ges} - \overline{R_j}}{R_r - \overline{R_j}} \qquad (5)$$

Nach Gl.(5) müssen für eine Ermittlung von w_r neben R_{Ges} auch der Retentionsgrad R_r der radikalischen Reaktion und der mittlere Retentionsgrad $\overline{R_j}$ der konkurrierenden nichtradikalischen Schritte bekannt sein. Praktisch anwendbar scheint Gl.(5) somit nur in solchen Fällen, in denen mit

dem radikalischen Mechanismus lediglich ein weiterer Reaktionsweg konkurriert, und auch dies nur, wenn letzterer - z.B. aus theoretischen Gründen - einen genau bekannten sterischen Verlauf nimmt (z.B. $\overline{R_j} = \pm 1$). Die weiteren zunächst unbekannten Größen R_{Ges} und R_r lassen sich NMR-spektroskopisch bestimmen.

1) Spektroskopische Ermittlung von R_{Ges} und R_r /

"Naives" Modell

Sofern das Reaktionsprodukt B keinem weiteren Zerfall unterliegt, läßt sich R_{Ges} unschwer NMR-spektroskopisch bestimmen. Zweckmäßig benutzt man hierzu ein Verhältnis V_{EA}, definiert als Quotient der NMR-Intensität eines beliebigen Signals von B_R und der der entsprechenden Absorption von B_S

$$V_{EA} = \frac{EA(B_R)}{EA(B_S)} = \frac{[B_R]}{[B_S]} \quad . \qquad (6)$$

Führt man entsprechend einen Quotienten V_C der CIDNP-Intensitäten von B_R und B_S

$$V_C = \frac{I(B_R)}{I(B_S)} \qquad (7)$$

ein und nimmt man an, daß diese Größe mit dem Verhältnis der radikalisch gebildeten R- und S-Formen - $V_r = B_R^r / B_S^r$ - übereinstimmt[+)], so ergibt sich

$$R_{Ges} = \frac{V_{EA} - 1}{V_{EA} + 1}$$

$$R_r = \frac{V_C - 1}{V_C + 1} \qquad (8)$$

und mit (5) für eine konkurrierende Reaktion mit

a) Retention ($R_j = 1$)

$$w_r = \frac{V_C + 1}{V_{EA} - 1} \qquad (9)$$

b) Inversion ($R_j = -1$)

$$w_r = \frac{V_{EA}(V_C + 1)}{V_C (V_{EA} + 1)} \quad . \qquad (10)$$

Die Gln. (9) und (10) gestatten z.B. für den Fall einer Umlagerung mit sigmatroper Konkurrenz eine einfache Bestimmung von w_r aus gemessenen Werten von V_{EA} und V_C. Allerdings wird hierbei vorausgesetzt (s. Anm.:+)), daß V_C der Stereochemie aller Radikalpaare entspricht; dies bedeutet insbesondere die Annahme, daß durch die CIDNP-Spektroskopie alle Radikalpaare erfaßt werden. Nun ist allerdings bekannt, daß für ein Zustandekommen von CIDNP das bloße Vorliegen von Radikalpaaren noch keine hinrei-

---

+) Anm.: $V_r \neq V_C$ könnte z.B. aus Unterschieden in der Kernrelaxationszeit T_1 in B_R und B_S hervorgehen; weit gravierender erscheint jedoch, daß die CIDNP-spektroskopisch ermittelte Stereochemie keineswegs die mittlere Stereochemie aller Radikalpaare zu repräsentieren braucht; s.u.

chende Voraussetzung darstellt; erforderlich ist vielmehr zusätzlich eine hinreichend lange Lebensdauer der Radikalpaare[7,8,12]. Demnach muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß neben "CIDNP-aktiven" auch "CIDNP-inaktive" Radikalpaare zur Produktbildung beitragen können. Dieser Fall sei im Folgenden einer näheren Betrachtung unterzogen.

2) Berücksichtigung "CIDNP-inaktiver" Radikalpaare

Liegen "CIDNP-inaktive" Radikalpaare vor, so kann die Reaktion über diese als Zwischenstufen neben dem "CIDNP-aktiven" und dem nicht-radikalischen (hier als synchron, Index s, angenommen) Weg als dritter zur Bildung von B führender Reaktionsweg (Index i) betrachtet werden. Anstelle von (3) ergibt sich dann

$$R_{Ges} = \frac{k_r R_r + k_i R_i + k_s R_s}{k_r + k_i + k_s} \quad . \qquad (11)$$

Der radikalische Anteil ist in diesem Falle gegeben durch

$$w'_r = \frac{k_r + k_i}{k_r + k_i + k_s} \quad , \qquad (12)$$

womit man aus (11) erhält

---

12) H.Fischer, Fortschr.chem.Forsch. 24,1 (1971).

$$w'_r = \frac{R_{Ges} - R_s}{\overline{R_{r,i}} - R_s} \quad , \tag{13}$$

wobei $\overline{R_{r,i}}$ den mittleren Retentionsgrad von "CIDNP-aktiven" und "CIDNP-inaktiven" Radikalpaaren darstellt:

$$\overline{R_{r,i}} = \frac{k_r R_r + k_i R_i}{k_r + k_i} \quad . \tag{14}$$

Setzt man $R_i = \varrho R_r$, so kann man hierfür auch schreiben

$$\overline{R_{r,i}} = R_r\left(1 + \frac{k_i(\varrho - 1)}{k_r + k_i}\right) = \gamma R_r \tag{15}$$

und damit anstelle von (13)

$$w'_r = \frac{R_r - R_s}{R_r - R_s} \cdot \frac{R_{Ges} - R_s}{R_r - R_s} = w_r \frac{R_r - R_s}{\gamma R_r - R_s} \tag{16}$$

w_r entspricht hierbei dem anhand von Gl.(5) unter Vernachlässigung "CIDNP-inaktiver" Radikalpaare berechneten "radikalischen Anteil". Wie aus (16) zu ersehen, stimmt w'_r mit w_r nur für den Fall $\gamma = 1$, also $R_r = R_i$, überein; liegt hingegen, wie i.a. anzunehmen, R_i zwischen R_r und R_s, so folgt stets $w'_r > w_r$. Die nach Gl.(5) berechneten Werte sind also stets kleiner als der tatsächliche radikalische Anteil.

Das nach Gl.(5) berechnete w_r entspricht i.a. auch nicht dem Reaktionsanteil der "CIDNP-aktiven" Radikalpaare, der hier als w''_r bezeichnet sei. Für diesen Fall gilt anstelle von (12)

$$w''_r = \frac{k_r}{k_r + k_i + k_s} \quad , \tag{17}$$

womit sich aus (11) ergibt

$$w_r'' = \frac{R_{Ges} - \overline{R_{s,i}}}{R_r - \overline{R_{s,i}}} \quad , \tag{18}$$

mit

$$\overline{R_{s,i}} = \frac{k_s R_s + k_i R_i}{k_s + k_i} \quad . \tag{19}$$

Setzt man $R_i = \varkappa' R_s$, so folgt

$$\overline{R_{s,i}} = R_s\left(1 - \frac{1 - \varkappa'}{k_s + k_i}\right) = \gamma' R_s \tag{20}$$

und damit

$$w_r'' = \frac{R_{Ges} - \gamma' R_s}{R_r - \gamma' R_s} \quad . \tag{21}$$

Es läßt sich leicht zeigen, daß für Werte R_i $R_r < R_i < R_s$ bzw. (für $R_s < 0$) $R_r > R_i > R_s$ w_r'' stets kleiner als w_r wird. Es gilt also allgemein

$$w_r'' < w_r < w_r' \quad . \tag{22}$$

Das nach Gl.(5) bzw. (9) oder (10) berechnete w_r hat somit eine zweifache Bedeutung: es stellt den minimalen radikalischen Anteil, zugleich aber auch den maximalen Beitrag "CIDNP-aktiven" Radikalpaare dar.

3) Allgemeine Behandlung/Radikalischer Modul

In Abschnitt 2) wurden zwar "CIDNP-inaktive" Radikalpaare in Betracht gezogen, dennoch ist anzunehmen, daß auch diese Betrachtungsweise noch keine völlig befriedigende Beschreibung der i.a. tatsächlich vorliegenden Verhältnisse ermöglicht. Kritisch (und sehr wahrscheinlich unzutreffend) sind auf jeden Fall die Annahmen, daß die "CIDNP-aktiven" und "CIDNP-inaktiven" Radikalpaare seperate Reaktionswege darstellen - daß also kein kontinuierlicher Übergang zwischen beiden Arten von Radikalpaaren besteht - und daß allen "CIDNP-aktiven" (bzw. allen "CIDNP-inaktiven") Radikalpaaren ein und derselbe Retentionsgrad R_r (bzw. R_i) zukommt. Wie sich Derartiges - kontinuierlicher Übergang nicht-aktiver zu aktiven Radikalpaaren und "Streuung im Retentionsgrad - auswirken müßte, sei im Folgenden am Beispiel einer ausschließlich radikalisch verlaufenden Reaktion demonstriert.

Es sei zunächst eine den jeweiligen Reaktionsweg charakterisierende Größe q eingeführt, von der lediglich vorausgesetzt sei, daß die Wahrscheinlichkeit W(q), mit der ein durch q charakterisierter Reaktionsweg beschritten wird, der zugehörige Retentionsgrad R(q) und die relative CIDNP-Intensität $I_{rel}(q)$ eindeutige Funktionen von q sind. Für eine ausschließlich radikalisch, aber über nur teilweise "CIDNP-aktive" Radikalpaare verlaufende Reaktion wären dann in etwa Beziehungen W(q), R(q) und $I_{rel}(q)$ zu erwarten, wie sie schematisch in Abb.1 dargestellt sind.

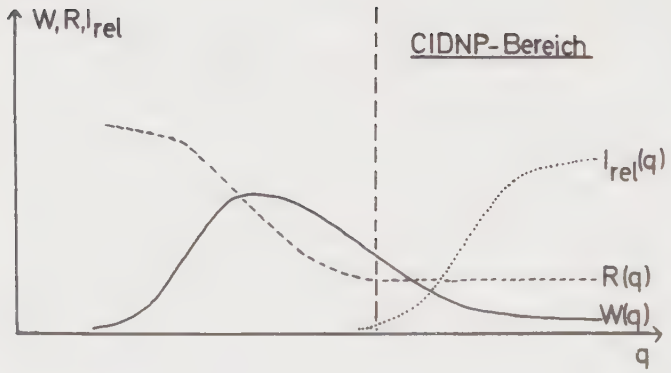


Abb.1

In einem solchen "verschmierten" Fall lassen sich die (experimentell bestimmbaren) Retentionsgrade R_{Ges} und R_r offenbar nur in Integralform ausdrücken:

$$R_{Ges} = \frac{\int W(q)\, R(q)\, dq}{\int W(q)\, dq} \qquad (23)$$

$$R_r = \frac{\int W(q)\, R(q)\, I_{rel}(q)\, dq}{\int W(q)\, I_{rel}(q)\, dq} \qquad (24)$$

Wie man aus Abb.1 ersieht, gilt für den angedeuteten Verlauf $R(q)$, $W(q)$, $I_{rel}(q)$ offenbar stets

$$R_r < R_{Ges};$$

eine formale Berechnung von w_r anhand von Gl.(5) mit $\overline{R_j} = 1$ würde also $w_r < 1$ ergeben, im Gegensatz zu der hier getroffenen Voraussetzung einer ausschließlich radikalisch ver-

laufenden Reaktion.

Eine Anwendung der Gl.(5) scheint jedoch auch in diesem Falle sinnvoll, wenn w_r nicht mehr als "radikalischer Anteil" interpretiert wird. Zweckmäßig ist es, für die aus Gl.(5) berechnete Größe eine neue Bezeichnung einzuführen, für die hier "radikalischer Modul"(R_{SC}) vorgeschlagen sei:

$$R_{SC} = y_+ f(y_+) + y_- f(y_-) \qquad (25)$$

mit

$$y_{\pm} = \frac{R_{Ges} \pm 1}{R_r \pm 1}$$

und

$$f(y_+) = 1 \qquad \text{für} \quad 0 \leq y \leq 1$$
$$f(y_-) = 0 \qquad \text{für} \quad y > 1$$

Die Indizes S und C legen hierbei fest, durch Kombination welcher Verfahren der Modul bestimmt wurde (Stereochemie/CIDNP).

In Abb.1 kann von einer "Konkurrenz" zweier (oder mehrerer) Reaktionen offenbar keine Rede sein; ein weitgehend ähnliches Schema könnte sich jedoch (zumindest theoretisch) auch für gewisse Fälle ergeben, in denen der Gebrauch des Konkurrenzbegriffes durchaus berechtigt erscheint. Ein (hypothetisches) Beispiel hierfür zeigt Abb.2. Diese Reaktion verläuft im schraffierten Bereich mit R = 1, kann also als synchron (oder sonstwie nichtradikalisch, sterisch einheitlich) verlaufend angesehen werden, andererseits reicht ein Teil von W(q) ins "CIDNP-aktive"-Gebiet; man könnte dieses Schema somit z.B. als

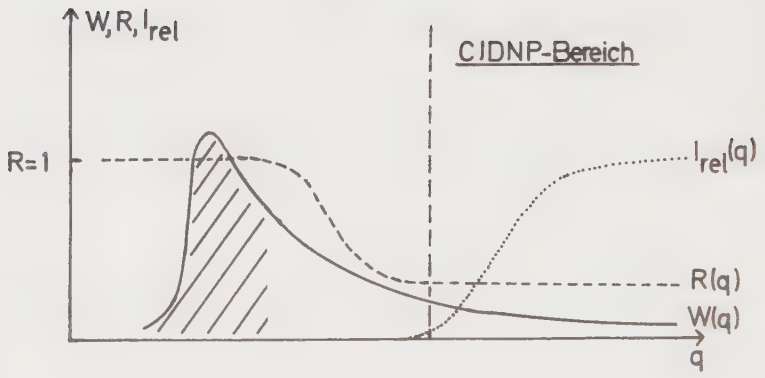


Abb.2

Darstellung eines "fließenden Überganges" von einer sigmatropen zu einer Radikalpaar-Reaktion ansehen. Daß auch für diesen Fall der radikalische Modul M_{SC} (Gl.25) nicht als "radikalischer Anteil" interpretiert werden kann, ist offensichtlich: der Begriff "radikalischer Anteil" beinhaltet,daß eine Gruppe der "Radikalpaar-Reaktionen" scharf von anderen Reaktionswegen abgegrenzt sein müßte, d.h. durch entsprechende Minima von W(q).
Ein Fall, in dem letzteres zutrifft, ist skizziert in Abb.3. Doch auch hier - bei klarer Abgrenzung einer sterisch einheitlich verlaufenden Reaktion und eines Radikalpaar-Mechanismus - stimmt der radikalische Modul M_{SC} nicht mit dem Anteil der Radikalpaar-Reaktion überein,

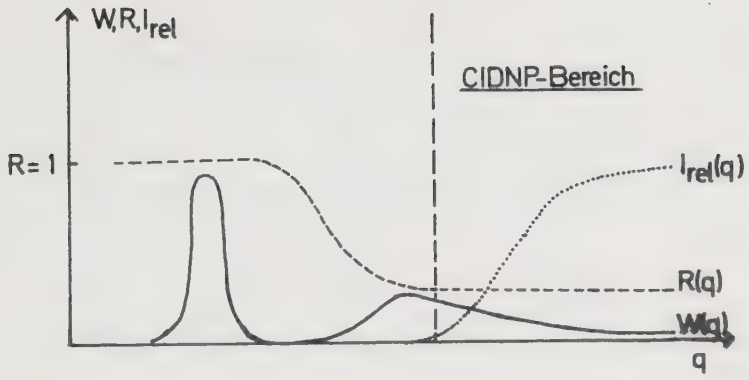


Abb.3

da ein Teil dieser Reaktion im "CIDNP-inaktiven"-Bereich verläuft, der in seinem mittleren Retentionsgrad $\overline{R_i}$ von dem der "CIDNP-aktiven" Radikalpaare abweicht, was zu einem Wert für M_{SC} führt, der kleiner als der tatsächliche radikalische Anteil ist (s. Abschnitt 2). Ein idealisiertes Beispiel, in dem der radikalische Modul M_{SC} mit dem radikalischen Anteil identisch ist, zeigt Abb.4. Bei dieser Reaktion sind sterisch einheitlich verlaufende Reaktion und Radikalpaar-Mechanismus scharf von einander abgegrenzt und sämtliche Radikalpaare sind "CIDNP-aktiv".

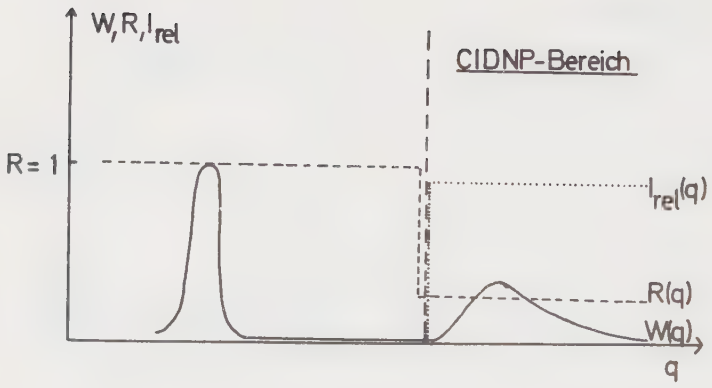


Abb.4

D. Umlagerungen diastereomerer Substrate

1) Allgemeines/Die wandernde Gruppe

Für die angestrebten Untersuchungen - Bestimmung des radikalischen Moduls und Nachweis eventuell konkurrierender nicht-radikalischer Mechanismen - schienen Umlagerungsreaktionen des Typs

4 5

besonders geeignet. Zum einen lagen für eine große Zahl solcher Reaktionen bereits positive CIDNP-spektroskopische Befunde vor[+)], zum anderen war für symmetrie-erlaubte Umlagerungen als Konkurrenzreaktion ein sterisch einheitlich ($R_j = \pm 1$) verlaufender sigmatroper Mechanismus zu erwarten, während für symmetrie-verbotene Umlagerungen die Annahme eines rein radikalischen Verlaufs nahelag. Für ein kombiniertes CIDNP-spektroskopisches und stereochemisches Verfahren kann 4 entweder in optisch aktiver Form (Chiralitätszentrum in R direkt gebunden an X) oder aber mit (mindestens) zwei Chiralitätszentren in R - eines davon direkt an X gebunden - eingesetzt werden. Die Verwendung optisch aktiver Substrate scheidet hierbei

---

+) s. Lit.cit. 9, 30, 31, 32a, 32e, 33e, 34a, 35b, 35c

weitgehend aus, da dann der Einsatz optisch aktiver Solventien (oder Komplexbildner) erforderlich wäre, was bei der Vielzahl der für Umlagerungen verwendeten Lösungsmittel Schwierigkeiten bereiten würde. Bei der Verwendung diastereomerer Substrate 4 bedarf es andererseits einer sorgfältigen Auswahl des Restes R; dieser sollte folgende Voraussetzungen erfüllen:

R sollte

a) kein ß-Wasserstoffatom enthalten (Vermeidung eventueller Eliminierungsreaktionen).

b) die möglichst einfache Synthetisierbarkeit (und einfache Trennung der Diastereomeren) eines Derivates RX erlauben, das sich

c) relativ einfach in eine möglichst große Zahl der gewünschten Substrate 4 überführen läßt.

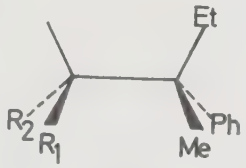
d) möglichst geringe energetische Unterschiede der threo- und erythro-Formen von 4 und 5 (und der zu 5 führenden Übergangszustände) hervorrufen, was sich in einem möglichst kleinen Retentionsgrad der über langlebige Radikalpaare verlaufende Reaktionsschritte ausdrücken sollte;

e) zugleich aber die ausreichende NMR-spektroskopische Unterscheidbarkeit der Diastereomeren von 5 erlauben.

Die unter d) genannteVoraussetzung bedingt, daß zwei der an das Chiralitätszentrum 2 (nicht direkt gebunden an X

bzw. Z) gebundener Gruppen sich im Hinblick auf Raumerfüllung usw. möglichst wenig unterscheiden, im Idealfall gerade in dem Maß, wie es für eine Erfüllung von e) erforderlich ist.

Als eine Gruppe R, die allen genannten Voraussetzungen befriedigend genügt, erwies sich 6 (6a = erythro, 6b = threo-Form+)).

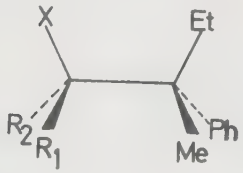


6

a: R_1=H, R_2=Ph

b: R_1=Ph, R_2=H

6 läßt sich in Form der Alkohole 7



a: R_1=H, R_2=Ph

b: R_1=Ph, R_2=H

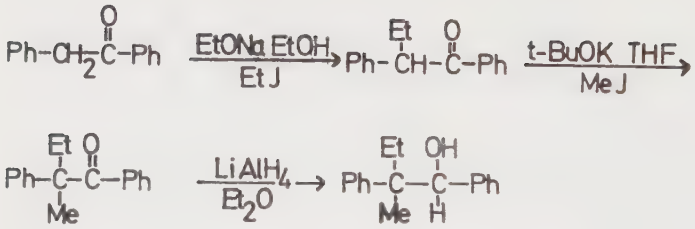
7: X=OH

8: X=OTos

9: X=OM (M=Li,K)

auf folgenden Wege synthetisieren:

+) Gemisch von Enantiomeren



Auf der Stufe 7 läßt sich auch die Diastereomerentrennung durchführen[13]; die Überführung von 6 in die betreffenden Substrate 4 gelingt über die Tosylate 8 bzw. über die Alkoholate 9, wobei diese Schritte allerdings bisweilen - vermutlich durch sterische Hinderung infolge der Voluminösität des Restes 6 - Schwierigkeiten bereiten.

2) Symmetrie-erlaubte Umlagerungen

a) 1,4-Verschiebungen zum Atom mit freiem Elektronenpaar/ Allgemeines

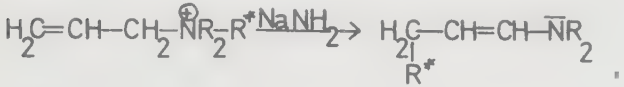
Von den sigmatropen Umlagerungen seien hier nur die 1,4-Verschiebungen zum Atom mit freiem Elektronenpaar heraus-

10 11 12

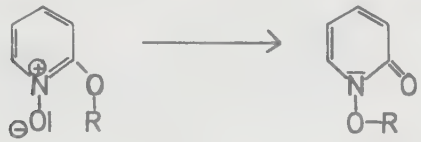
13) D.J.Cram und J.Allinger, J.Amer.chem.Soc. 76,4520 (1954).

gegriffen. Umlagerungen des Typs 10 → 12 sollten mit Retention der Konfiguration als sigmatrope [1s,4s] -Reaktion (Übergangszustand 11) symmetrie-erlaubt sein[14]. Umlagerungen der genannten Art sind in größerer Zahl bekannt[15-20]; erwähnt seien hier nur die Umlagerungen von o-Trialkylammonium-phenolaten[21]

eine Variante der Stevens-Umlagerung[22]



sowie die Umlagerung von 2-Alkoxypyridin-N-oxiden 13 zu N-Alkoxy-2-pyridonen 14[23-26]



13 14

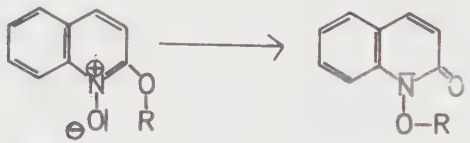
---

14) R.B.Woodward und R.Hofmann, "Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1970); Angew.Chem. 83,859 (1971).

15) H.Felkin und A.Tambuté, Tetrahedron Letters London 1969,821.

16) J.F.Biellmann und J.B.Ducep, ebenda 1971,33.

und die Umlagerung von 2-Alkoxychinolin-N-oxiden 15 zu N-Alkoxy-2-chinolonen 16[27-29]



15 16

Bei den letztgenannten Umlagerungen ist bereits vor einiger Zeit mit Hilfe der CIDNP-Spektroskopie festgestellt worden, daß 13 und 15 - mit R= $-CHPh_2$[30] bzw. $-CH_2Ph$[31] - zumindest teilweise radikalisch umlagern. So wird z.B. bei der Umlagerung 15⟶16 für Benzyl als wandernde Gruppe bis 130° eine sigmatrope Verschiebung angenommen, während bei höheren Temperaturen eine Konkurrenz zwischen Radikalpaarmechanismus und sigmatroper Verschiebung postuliert wird[31].

---

17) V.Rautenstrauch, Helv.Chim.Acta 55,594 (1972).

18) A.Otah, Chem.Pharm.Bull. Tokyo 11,1586 (1963).

19) L.A.Neiman, S.V.Zhukova, L.B.Senyavina und M.M.Shemyakin, Zh.Org.Khim. 38,1480 (1968).

20) A.S.Shawali und S.Hassaneen,Tetrahedron 28,5903 (1972).

21) J.L.Dunn und T.S.Stevens, J.chem.Soc. London 1934,270.

22) E.F.Jenny und J.Druey, Angew.Chem. 74,152 (1962).

23) E.Shaw, J.Amer.chem.Soc. 71,67 (1949).

24) J.N.Gardner und A.R.Katritzky, J.chem.Soc. London 1957,4375.

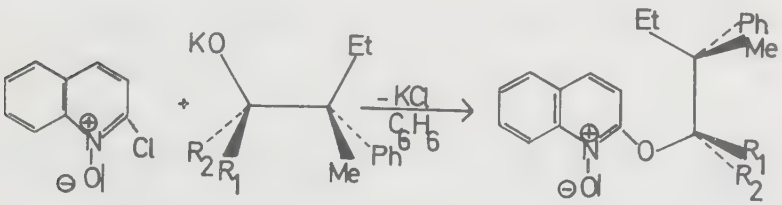
25) F.J.Dinan und H.Tieckelmann, J.org.Chemistry 29,1615 (1964).

26) J.E.Litster und H.Tieckelmann,J.Amer.chem.Soc.90,4361 (1968).

Die Umlagerung des 2-Alkoxychinolin-N-oxids 15 ⟶ 16 schien für die angestrebte Untersuchung besonders geeignet, da die Ausgangsverbindung aus 2-Chlorchinolin-N-oxid 17 und dem Alkoholat 9 darstellbar ist und nicht die Gefahr einer partiellen Konfigurationsänderung an C_1 von 6 besteht.

b) Die Umlagerung von 2-Alkoxychinolin-N-oxiden zu N-Alkoxy-2-chinolonen

2-(1',2"-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-chinolin-N-oxid 18 erhält man aus 2-Chlorchinolin-N-oxid 17 und dem Kaliumderivat von 9.



17 9 18

---

27) M.Yamazaki, K.Koda, Y.Chono, K.Honjo und M.Hamana, J.Pharm.Soc.Japan 88,661 (1968).

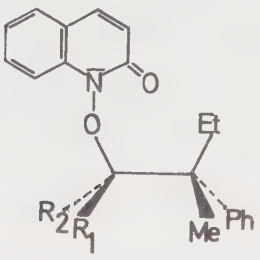
28) A.Ohta, Chem.Pharm.Bull. Tokyo 11,1586 (1963).

29) H.Tanida, J.Pharm.Soc.Japan 78,613 (1968).

30) U.Schöllkopf und I.Hoppe, Liebigs Ann.Chem. 765,153 (1972).

31) H.Jädicke, Dissertation, Göttingen 1973.

18a und 18b lagern beim Erhitzen um zu 19a und 19b,



19

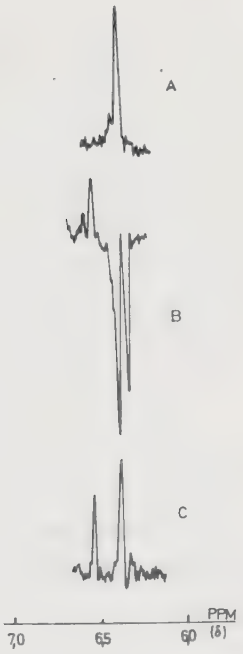
a: R_1=H, R_2=Ph

b: R_1=Ph, R_2=H

die sich in der chemischen Verschiebung ihrer benzylischen Protonen unterscheiden.

Führt man die Umlagerung von 18a bzw. 18b bei 170° (Solvens: Hexachloraceton) durch, so erhält man die in Abb.5B bzw. Abb.6B dargestellten CIDNP-Spektren. In beiden Fällen beobachtet man zwei Benzylresonanzen (δ=6,30ppm und δ=6,36ppm) in Emission. Dagegen ergeben die Umlagerungen bei 120° in Tetrachloräthylen eine einheitliche Produktbildung. Ausgehend von 18a erhält man fast ausschließlich 19a (Benzylproton: δ=6,30ppm). 18b ergibt nur 19b (Benzylproton: δ=6,36ppm).

Für die Emissionssignale von 19a und 19b wurde bei beiden Umsetzungen ein Verhältnis $V_C = I_{19b}/I_{19a} \approx 1{,}25$ bestimmt. Dagegen betrug nach der vollständigen Umlagerung das Produktverhältnis $V_{EA} = EA_{19b}/EA_{19a} \approx 0{,}7$ für die Umlagerung von 18a und $V_{EA} = 10$ für die Umlagerung von 18b.



Umlagerung von 18 ⟶ 19:

Abb.5 A) 18a vor der Reaktion, B) 19a und 19b zu Beginn und C) nach Beendigung der Reaktion.

Abb.6 A) 18b vor der Reaktion, B) 19a und 19b zu Beginn und C) nach Beendigung der Reaktion.

Mit der in Abschnitt C abgeleiteten Beziehung ergibt sich für den radikalischen Modul $M_{SC} = (R_{Ges} \pm 1)/(R_r \pm 1) \approx 0{,}74$ für 18a und einen Wert von $M_{SC} \approx 0{,}22$ für die Umlagerung von 18b.

Interpretiert man die radikalischen Moduln im Sinne von Gl.(5) als radikalischen Anteil, so bedeutet dies, daß

74% bzw. 22% radikalisch umlagern. Berücksichtigt man, daß das Verhältnis der CIDNP-Intensitäten V_C bei beiden Umlagerungen nahe bei eins liegt, so erscheint der große Unterschied für die "radikalischen Anteile" einigermaßen erstaunlich. Möglicherweise werden Unterschiede im "radikalischen Anteil" durch andere Effekte vorgetäuscht; als solche käme eine eine Beteiligung "CIDNP-inaktiver" Radikalpaare in Frage.

c) Quantitative Interpretation der 2-Alkoxychinolin-N-oxid-Umlagerung/Mögliche Beteiligung "CIDNP-inaktiver Radikalpaare"

Hinsichtlich der im vorigen Abschnitt bestimmten radikalischen Moduln fällt auf, daß sich diese für die Umlagerung von 18a und 18b offenbar wesentlich unterscheiden (0,74 bzw. 0,22). Würde man die M_{SC}-Werte wie in Abschnitt C1 als "radikalischen Anteil" ansehen, so würde dies bedeuten, daß sich die Umlagerung der erythro- und der threo-Form hinsichtlich der Differenz $(\Delta G^{\neq}_r - \Delta G^{\neq}_s)$, worin die Indizes r und s radikalischen bzw. sigmatropen Verlauf bedeuten, um ca. 2 Kcal/Mol unterscheiden. Dieser Wert erscheint in Anbetracht der großen Ähnlichkeit von erythro- und threo-6 recht groß. Es muß deshalb diskutiert werden, ob dieser hohe Wert nicht etwa durch eine Beteiligung "CIDNP-inaktiver" Radikalpaare vorgetäuscht werden kann.

Gl.(16), Abschnitt C2, läßt sich in eine für die hier angestrebten Betrachtungen geeignetere Form bringen, wenn man eine Größe Q, definiert durch

$$Q = \frac{R_i - R_r}{R_s - R_r}$$

mit $R_s = 1$ (26)

$$Q = \frac{R_i - R_r}{1 - R_r}$$

einführt, womit sich für $\varkappa$ (vgl.Abschnitt C2) ergibt

$$\varkappa = 1 + \frac{Q}{R_r}(1 - R_r) \tag{27}$$

und mit Gl.(15)

$$\gamma = 1 + \frac{FQ}{R_r}(1 - R_r) \ , \tag{28}$$

wobei

$$F = \frac{k_i}{k_r + k_i} \ .$$

Damit folgt anstelle von (16)

$$w_r' = w_r/(1 - FQ) \ , \tag{29}$$

worin $0 \leq Q \leq 1$ und $0 \leq F \leq 1$.

Nach Gl.(29) können Unterschiede in w_r unter Umständen durch geeignete Unterschiede in FQ kompensiert w rden, d.h. die tatsächlichen radikalischen Anteile w_r' können dennoch nahezu übereinstimmen.

Für die erythro-Verbindung läßt sich wegen $w_r' \leq 1$ die Bedingung

$$0 \leq (FQ)_{erythro} \leq 0{,}26 \qquad (30)$$

angeben; threo- und erythro-Form würden dann in w_r' übereinstimmen, wenn $(FQ)_{threo}$ die Bedingung

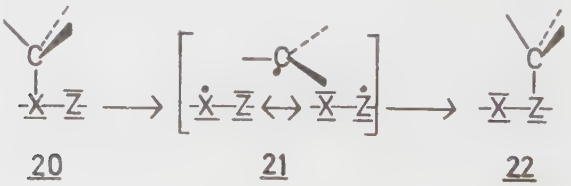
$$0{,}70 \leq (FQ)_{threo} \leq 0{,}78 \qquad (31)$$

erfüllt. Dieser für $(FQ)_{threo}$ geforderte Wert ist zwar ziemlich groß, aber nicht ganz unwahrscheinlich: immerhin entspricht die threo-Ausgangsverbindung 18a in ihrer Konfiguration der des über (langlebige) Radikalpaare bevorzugt gebildeten Umlagerungsprodukts. Eine klare Entscheidung kann anhand der derzeit vorliegenden Ergebnisse allerdings natürlich nicht getroffen werden.

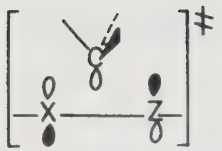
3) Symmetrie-verbotene Umlagerungen

a) 1,2-Verschiebungen zum Atom mit freiem Elektronenpaar/ Allgemeines

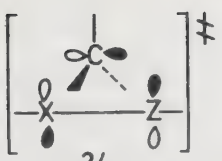
Soweit bisher untersucht, vollziehen sich die 1,2-Alkylwanderungen 20→22 zum Atom mit freiem Elektronenpaar über die Radikalpaare 21 als Zwischenstufen[32-37].



20 21 22



23



24

Eine sigmatrope Verschiebung mit Retention der Konfiguration (Übergangszustand 23) ist symmetrie-verboten[14], der einstufige Verlauf mit Inversion (Übergangszustand 24) ist zwar symmetrie-erlaubt, jedoch sterisch außerordentlich behindert, sodaß die Verbindungen 20 nach heutiger Kenntnis nach einem Radikalpaar-Mechanismus umlagern.

32a) U.Schöllkopf, Angew.Chem. 82,795 (1970).

b) U.Schöllkopf und W.Fabian, Liebigs Ann.Chem. 642,1(1961).

c) U.Schöllkopf und H.Schäfer, ebenda 663,22 (1963).

d) P.T.Lansbury, V.A.Pattison, J.D.Sidler und J.B.Bieber, J.Amer.chem.Soc. 88,78 (1966).

e) E.B.Pedersen, F.Gerhart und U.Schöllkopf, unveröffentlicht.

33a) J.Meisenheimer, Ber.dtsch.chem.Ges. 52,1667 (1919).

b) U.Schöllkopf, U.Ludwig, M.Patsch und W.Franken, Liebigs Ann.Chem. 703,77 (1967).

c) G.Ostermann und U.Schöllkopf, ebenda 737,170 (1970).

d) U.Schöllkopf und U.Ludwig, Chem.Ber. 101,224 (1968).

e) J.P.Lorand, R.W.Grant, P.A.Samuel, E.O'Connell und J.Zaro, Tetrahedron Letters London 1969,4087.

f) U.Schöllkopf und H.Schäfer,Liebigs Ann.Chem. 683,42(1965).

Die 1,2-Verschiebungen zum Atom mit freiem Elektronenpaar 20→22 lassen sich in zwei Typen unterscheiden:

a) Ylid-Isomerisierungen

b) nicht-ylidische Isomerisierungen

Die angestrebten Untersuchungen konnten bei den Ylid-Umlagerungen nicht durchgeführt werden, da sowohl die Darstellung des Dimethyl-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-phenacyl-ammoniumylids 25 (Stevens-Umlagerung) als auch die des Methyl-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-phenacyl-sulfoniumylids 26 aus der Stufe der Addition von ω-Bromacetophenon 27 an Dimethyl-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-amin 28 bzw. an Methyl-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-sulfid 29 scheiterten.

34a) U.Schöllkopf, J.Schossig und G.Ostermann, Liebigs Ann.Chem. 737,158 (1970).

b) U.Schöllkopf, G.Ostermann und J.Schossig, Tetrahedron Letters London 1969,2619.

c) J.E.Baldwin, R.E.Hackler und D.P.Kelly, Chem. Comm. 1968,537.

d) J.E.Baldwin, W.F.Erickson, R.E.Hackler und R.M.Scott, ebenda 1970,576.

e) J.E.Baldwin und W.F.Erickson, ebenda 1971,359.

35a) U.Schölkopf, U.Ludwig, G.Ostermann und M.Patsch, Tetrahedron Letters London 1969,3415.

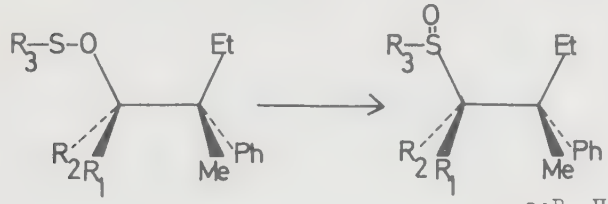
b) A.R.Lepley, J.Amer.chem.Soc. 91,1237 (1969).

c) S.Mageswaran, W.D.Ollis, I.O.Sutherland und Y.Thebtaranouth, Chem.Comm. 1971,1494.

b) Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung

Mislow und Mitarbeiter fanden bei der Sulfenat-Sulfoxid-Umlagerung[36)] für die Wanderung des optisch aktiven α-Deuterobenzylrestes 35 Prozent Retention der Konfiguration[36b)]. Der von Jakobus[36c)] für die Benzylprotonen beobachtete CIDNP-Effekt kann als Beweis für einen Radikalpaar-Mechanismus gedeutet werden[38)].

Die Bestimmung eines radikalischen Moduls wurde am Beispiel der Isomerisierung des p-Toluolsulfensäure-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-esters 30 zum p-Toluol-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-sulfoxid 31 versucht.



30 31

a: R_1=H, R_2=Ph, R_3=p-Me-Ph
b: R_1=Ph, R_2=H, R_3=p-Me-Ph

35d) J.E.Baldwin und R.E.Hackler, J.Amer.chem.Soc. 91,3646 (1969).

e) S.H.Pine, Org.Reactions 18,403 (1970).

36a) E.G.Miller, D.R.Rayner und K.Mislow, J.Amer.chem.Soc. 88,3189 (1966).

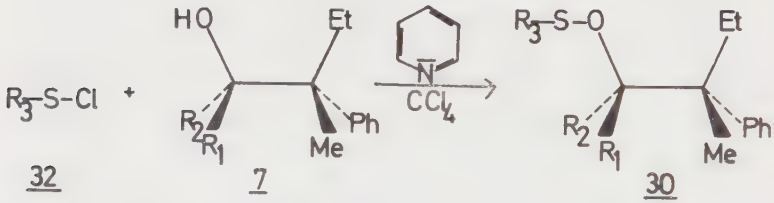
b) E.G.Miller, D.R.Rayner, L.T.Thomas und K.Mislow, ebenda 90,4861 (1968).

c) J.Jakobus, Chem.Comm. 1970,709.

37) W.Hochstein, Diplomarbeit, Göttingen 1972.

38) G.Ostermann, Dissertation, Göttingen 1970.

30 erhält man aus p-Toluolsulfensäurechlorid[39] 32 und 7 in Gegenwart von Pyridin.



a: R_1=H, R_2=Ph, R_3=p-Me-Ph

b: R_1=Ph, R_2=H, R_3=p-Me-Ph

30a und 30b fielen als zähflüssige Öle an und konnten nicht rein erhalten werden, da sich unumgesetztes 7 nicht abtrennen ließ.

Bei der CIDNP-spektroskopischen Untersuchung von 30a (160°; Solvens: Hexachloraceton) erhält man das in Abb.7B gezeigte Spektrum. Die Emissionen bei δ = 3,85ppm bzw.3,82ppm und δ = 3,45ppm bzw. 3,39ppm können den verschiedenen Diastereomeren von 31 zugeordnet werden. Dies ist jedoch nicht gesichert, da die entsprechenden Sulfoxide 31 nicht auf unabhängigem Wege dargestellt wurden. Es ist jedoch bekannt, daß Sulfoxide mit Alkylhalogeniden reagieren[40]; da bei dieser Umlagerung als Solvens Hexachloraceton verwendet wurde, läßt sich erklären, daß

---

39) F.Kurzer und J.R.Powell, Org.Syntheses, Coll.Vol.IV, 934 (1963).

40a) N.W.Epstein und F.W.Sweat, Chem.Rev. 67,247 (1967).

b) R.Kühn, Angew.Chem. 69,570 (1957).

Abb.7 A) 30a vor der Reaktion,
B) zu Beginn und C) nach
Beendigung der Reaktion
(doppelte NMR-Verstärkung)

für die 31 zugeordneten Emissionen keine Endabsorption beobachtet werden konnte (Abb.7C). Um diese Folgereaktion zu umgehen, wurde 30 in Cyclohexanon und tert.-Butylbenzol bei Temperaturen bis zu 170° untersucht. Unter diesen Bedingungen wurde jedoch keine CIDNP beobachtet, da die Reaktion in diesen Lösungsmitteln zu langsam ablief (Gemessen an der Abnahme des Absorptionssignals für das benzylische Proton von 30:Halbwertzeiten über 26 Minuten).

Die Emission bei δ = 4,56ppm beschreibt eine ungewöhnliche Beobachtung; denn sie kann aus 30a rekombiniertem 30b (benzylisches Proton) zugeordnet werden. Für 30a (δ = 4,53ppm) erscheint kein Emissionssignal, vermutlich wird hier die Emission durch die Absorption des Ausgangsmaterials 30a überlagert. Diese Annahme wird durch die umgekehrten Verhältnisse bei der Thermolyse von 30b bestätigt. Hier erhält man für 30a ein Emissionssignal, während für 30b schwache Absorption beobachtet wird. Leider kann nach Beendigung der Thermolyse an der Stelle der aufgetretenen Emissionssignale trotz größter NMR-Verstärkung keine Endabsorption festgestellt werden (Abb.7B). Nur die verstärkten Absorptionen bei δ = 4,96ppm und 5,00ppm ergaben eine schwache Endabsorption. Sie können den benzylischen Protonen der Chloride 39a bzw. 39b zugeordnet werden (s.u. Abschnitt D4a). Speziell diesen Signalen gewidmete Untersuchungen ergaben für die verstärkte Absorption ein Verhältnis $V_C = I_{39b}/I_{39a} \approx 1,26$(Abb.8A).

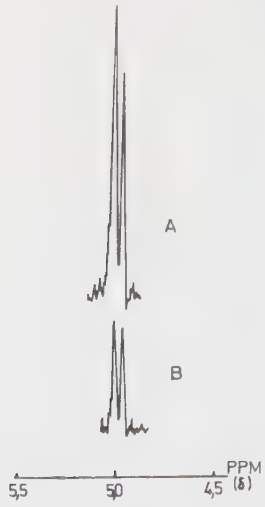
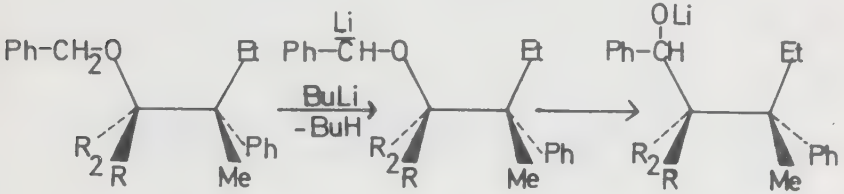


Abb.8 Die benzylischen Protonen von 39a und 39b A) zu Beginn und B) nach Beendigung der Thermolyse von 30a in Hexachloraceton

c) Wittig-Umlagerung

Schöllkopf und Mitarbeiter fanden bei der Wittig-Umlagerung[32)] für die Wanderung eines optisch aktiven sek.-Butylrestes 66 Prozent Retention der Konfiguration[32b,c)]. Pedersen beobachtete bei der CIDNP-spektroskopischen Untersuchung des Bis-(α-methylbenzyl)-äthers einen Multiplett-Effekt für das Methinproton des gebildeten Alkoholats[32e)], was als Beweis für einen (zumindest teilweisen) radikalischen Verlauf der Wittig-Umlagerung gewertet werden kann[+)].

Es wurde deshalb versucht, am Beispiel der Umlagerung des (1,2-Diphenyl-2-methylbutyl)-benzyl-äthers 33 zum isomeren Alkohol 34 den radikalischen Modul zu bestimmen.



33 34

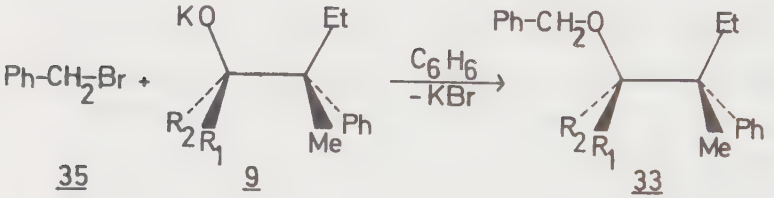
a: R_1=H, R_2=Ph

b: R_1=Ph, R_2=H

+) Es sei darauf hingewiesen, daß der von Lansbury und Chasar[32a,41)] beobachtete CIDNP-Effekt nicht dem entstandenen Alkoholat zugeordnet werden kann.

41) Vgl.:Lit.cit. 8) S.354.

33 läßt sich aus dem Kaliumderivat von 9 und Benzylbromid 35 darstellen.



35 9 33

a: R_1=H, R_2=Ph

b: R_1=Ph, R_2=H

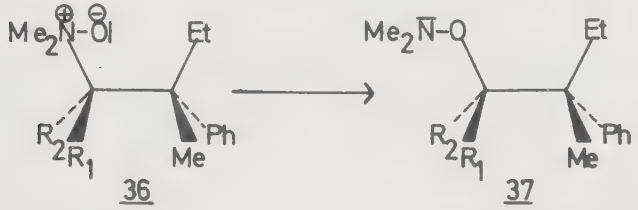
Zur CIDNP-spektroskopischen Untersuchung wurde der Äther 33 - in Analogie zum Pedersen'schen Verfahren[32e] - in Oktadeutero-Tetrahydrofuran gelöst und mit äquimolaren Mengen einer 1,1N n-Butyllithium-Lösung in Benzol unter Eiskühlung versetzt. Bei Messungen im Temperaturbereich bis 90° wurden keine CIDNP-Effekte gefunden, da die Reaktion offensichtlich nur langsam ablief (Gemessen an der Abnahme des AB-Absorptionssignals für die benzylischen Protonen von 33: Halbwertzeiten über 45 Minuten).

d) Meisenheimer-Umlagerung

Aus stereochemischen Untersuchungen der Meisenheimer-Umlagerung[33] ist bekannt, daß die Wanderung eines optisch aktiven α-Deuterobenzylrestes zu 70 Prozent Racemisierung neben partieller Retention führt[33f]. Der vermutete Radikalpaar-Mechanismus[33b] wurde durch positive CIDNP-

spektroskopische Ergebnisse bestätigt[32a].

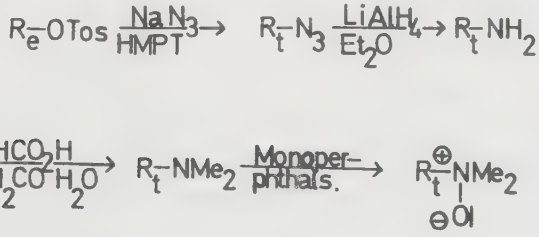
Die Isomerisierung des N-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-N,N-dimethyl-N-oxids 36 zu N,N-Dimethyl-O-(1,2-diphenyl-2-methylphenyl)-hydroxylamin 37 sollte die Bestimmung eines radikalischen Moduls ermöglichen.



a: R_1=H, R_2=Ph

b: R_1=Ph, R_2=H

Das N-Oxid 36 wurde auf folgendem Wege synthetisiert.



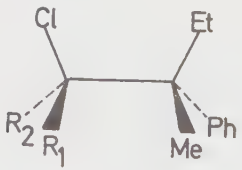
R_e=6a; R_t=6b

36 wurde nur in seiner threo-Form 36b dargestellt und als Hydrochlorid 38 isoliert. 38 wurde zur CIDNP-spektroskopischen Untersuchung in Tetradeuteromethanol gelöst und mit der äquimolaren Menge Trideuteromethanolat in das N-Oxid 36 überführt. Bei Messungen im Temperaturbereich 50°-60° konnten weder im Benzylbereich ($\delta \approx 5$ppm) noch im N-Methylbereich ($\delta \approx 3$ppm) die erwarteten Emissi-

onen beobachtet werden. Auch Messungen mit Lösungen von 38 in Deuterochloroform mit N-Tetramethyläthylendiamin als Base erbrachten keine positiven Ergebnisse. Eine Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde nicht durchgeführt.

4) Konkurrenz: radikalische/ionische Reaktion

Bei den Umlagerungen von 18a und 18b bildeten sich die Chloride 39a und 39b als Nebenprodukte, die sich in der chemischen Verschiebung ihrer benzylischen Protonen unterscheiden.



39

a: R_1=H, R_2=Ph
b: R_1=Ph, R_2=H

Bei der CIDNP-spektroskopischen Untersuchung der Chloridbildung wurden sowohl bei der Thermolyse (180°; Solvens: Hexachloraceton) von 18a als auch von 18b für die benzylischen Protonen von 39a (δ = 4,96ppm) und von 39b (δ = 5,00ppm) verstärkte Absorptionslinien beobachtet (Abb.9A). Hier ist - wie im Umlagerungsprodukt 19 - das Verhältnis $V_C = I_{39b}/I_{39a} \approx 1,25$ unabhängig vom Ausgangsprodukt; ebenfalls ist hier - wie im Umlagerungsprodukt 19 - das Verhältnis V_{EA} der Endabsorptionen je nach Ausgangsmaterial verschieden. Ausgehend von 18a erhält man

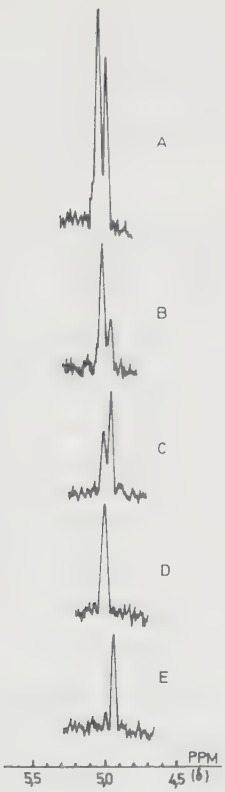


Abb.9 Die benzylischen Protonen von 39a und 39b
A) zu Beginn der Thermolyse von 18a und 18b
B) nach Beendigung der Thermolyse von 18a und
C) von 18b; 39 aus D) feuchtem 18a und
E) feuchtem 18b.

für $V_{EA} = EA_{39b}/EA_{39a} \approx 2,3$ (Abb.9B) und ausgehend von 18b $V_{EA} \approx 0,68$ (Abb.9C). Die Verhältnisse der Endabsorptionen deuten darauf hin, daß die radikalische Chloridbildung nicht der einzige Weg seiner Entstehung sein kann. Es zeigt sich, daß die relativen Ausbeuten von 19 und 39 sehr stark von Feuchtigkeitsspuren beeinflußt werden. Setzt man z.B. feuchtes 18 bei 120° in Tetrachloräthylen um, so erhält man nur 39 und 2-Chlor-chinolinol-N-oxid 40; dagegen ergibt sorgfältig getrocknetes 18 unter gleichen Bedingungen ausschließlich 19. Außerdem verläuft die Bildung von 39 aus feuchtem 18 bei 120° ziemlich stereospezifisch: 18a gibt ausschließlich ein Diastereomeres von 39 (Abb.9D) und 18b gibt überwiegend das andere (Abb.9E).

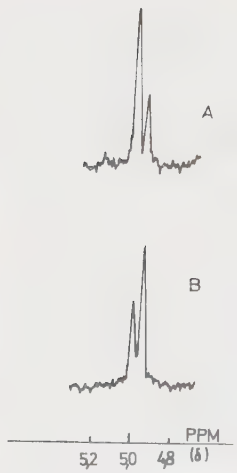


Abb.10 Die benzylischen Protonen von 39a und 39b;dargestellt aus Thionylchlorid und A) 7b und B) 7a.

Um die Zuordnung der Chloride 39 zu klären, wurden die Diastereomeren von 39 aus den reinen diastereomeren Formen von 7 und Thionylchlorid bei Raumtemperatur dargestellt. Die Bildung von 39 verläuft unter diesen Bedingungen stereoselektiv, wobei das Retentionsprodukt überwiegt[42,43] (Abb.10). Unter dieser Voraussetzung kann man zusammenfassend sagen, daß man aus 18a (erythro) 39b (threo) erhält und daß aus 18b (threo) überwiegend 39a (erythro) gebildet wird. Dies bedeutet, daß die konkurrierende stereospezifische Bildung[+)] von 39 mit Inversion der Konfiguration verläuft.

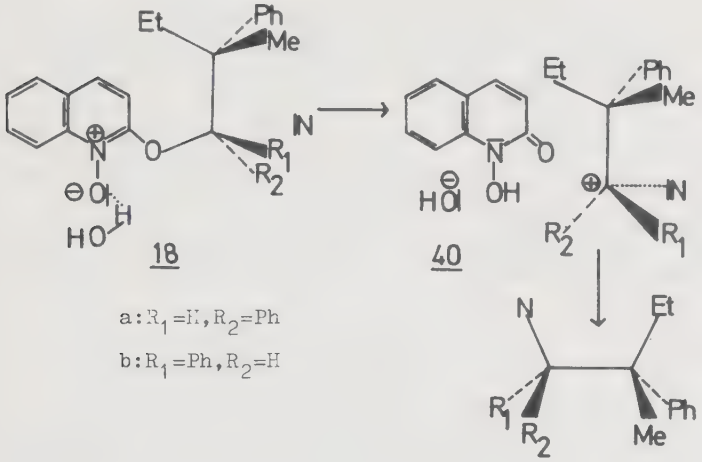
Beides, der stereochemische Verlauf und der Einfluß von

+) Es wird angenommen, daß die Reaktion bei genügend niedriger Temperatur vollständig stereospezifisch verläuft (vollständige Inversion).

42) W.A.Cowdrey, E.D.Hughes, C.K.Ingold, S.Masterman und A.D.Scott, J.chem.Soc. London 1937,1252.

43) C.E.Boozer und E.S.Lewis, J.Amer.chem.Soc. 75,3182 (1953).

Feuchtigkeit, lassen sich durch einen heterolytischen Bindungsbruch von hydratisiertem 18 mit anschließendem sehr schnellem (oder gleichzeitigem) Rückseitenangriff des Carboniumions durch ein Chloridion (oder des Lösungsmittels) erklären.



Auch bei diesen konkurrierenden Mechanismen läßt sich der radikalische Modul bestimmen. Für 18a (180) erhält man M_{SC} = 0,67 und für 18b (180°) M_{SC} = 0,73. M_{SC} erwies sich in diesem Falle als temperaturabhängig; Näheres hierzu siehe Abschnitt D5b.

5) Temperaturabhängigkeit des radikalischen Moduls

a) Bestimmung der Differenzen von Aktivierungsparametern bei radikalisch/synchroner Konkurrenz / Allgemeines

Die in Abschnitt D4 beobachtete Temperaturabhängigkeit von M_{SC} wirft die Frage auf, wie eine Temperaturabhängigkeit von M_{SC} theoretisch erklärt werden kann und inwieweit sich hieraus Rückschlüsse auf Aktivierungsgrößen ziehen lassen.

Wählt man die Koordinate q (siehe Abschnitt C3) derart, daß für die Anzahl dn der Systeme im Intervall q bis (q + dq) gilt:

$$dn = W(q) \sim e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{\mathbb{R}T}} dq \,, \qquad (32)$$

$\mathbb{R}$= Gaskonstante

so läßt sich ein "Produktverhältnis" V (gebildet aus dem Anteil der radikalischen und der synchron-verlaufenden Reaktion mit Hilfe des radikalischen Moduls definieren zu

$$V = \frac{M_{SC}}{1 - M_{SC}} \,. \qquad (33)$$

woraus mit Gl.(25) folgt

$$V = \frac{1 - R_{Ges}}{R_{Ges} - R_r} \,. \qquad (34)$$

Mit Gln. (23) und (24) ergibt dies

$$V = \frac{\int [1 - R(q)]\, W(q)\, dq}{\int [R(q) - R_r]\, W(q)\, dq} \,. \qquad (35)$$

Nimmt man an, daß der Retentionsgrad R_r der radikalischen Reaktion temperaturunabhängig ist - was sich im Rahmen der Meßgenauigkeit bei CIDNP-spektroskopischen Untersuchungen bestätigte -, erhält man für $d\log V/d(\frac{1}{T})$

$$\frac{d\log V}{d(\frac{1}{T})} = \frac{\int\left[1-R(q)\right]\frac{dW(q)}{d(\frac{1}{T})}\,dq}{\int\left[1-R(q)\right]W(q)\,dq} - \frac{\int\left[R(q)-R_r\right]\frac{dW(q)}{d(\frac{1}{T})}\,dq}{\int\left[R(q)-R_r\right]W(q)\,dq} \qquad (36)$$

und mit Gl.(32)

$$\frac{d\log V}{d(\frac{1}{T})} = -\frac{1}{R}\,\frac{\int\left[1-R(q)\right]\Delta H^{\neq}W(q)dq}{\int\left[1-R(q)\right]W(q)dq} - \frac{\int\left[R(q)-R_r\right]\Delta H^{\neq}W(q)dq}{\int\left[R(q)-R_r\right]W(q)dq}$$

$$= -\frac{1}{R}\left(\overline{\Delta H^{\neq}_r} - \overline{\Delta H^{\neq}_s}\right) \qquad (37)$$

Eine anschauliche Bedeutung ergibt sich für diesen Ausdruck nur, wenn alle Synchron-Reaktionsanteile mit $R = 1$ und alle radikalischen Reaktionen mit $R = R_r$ verlaufen; in diesem Fall wird $\overline{\Delta H^{\neq}_r} = \overline{\Delta H^{\neq}_r}$ und $\overline{\Delta H^{\neq}_s} = \overline{\Delta H^{\neq}_s}$, $-d\log V/d(\frac{1}{T})$ also gleich der Differenz der mittleren Aktivierungsenergie der radikalischen Reaktion ($\overline{\Delta H^{\neq}_r}$) und der mittleren Aktivierungsenergie der Synchron-Reaktion ($\overline{\Delta H^{\neq}_s}$).
In allen übrigen denkbaren Fällen - z.B. Auftreten von "inaktiven Radikalpaaren" ($1 > R_i > R_r$) - wird die Differenz ($\overline{\Delta H^{\neq}_r} - \overline{\Delta H^{\neq}_s}$) stets kleiner als ($\overline{\Delta H^{\neq}_r} - \overline{\Delta H^{\neq}_s}$).

Mit (32),(35),(37) und der Eyring-Gleichung[44] erhält man

$$V = e^{\frac{\Delta\Delta\overline{S^*}}{\mathcal{R}}} e^{-\frac{1}{\mathcal{R}T}(\overline{\Delta H_r^*} - \overline{\Delta H_s^*})}$$

$$= \frac{\int\left[1-R(q)\right] e^{-\frac{\Delta H^*}{\mathcal{R}T}} dq}{\int\left[R(q)-R_r\right] e^{-\frac{\Delta H^*}{\mathcal{R}T}} dq} \quad . \tag{38}$$

Betrachtet man wieder den Sonderfall, daß die Synchron-Reaktion mit R = 1 und die radikalische Reaktion nur mit $R = R_r$ verläuft, so folgt aus (38)

$$V = \frac{\int_s^r (1-R_r) e^{-\frac{\Delta H^*}{\mathcal{R}T}} dq}{\int_s^r (1-R_r) e^{-\frac{\Delta H^*}{\mathcal{R}T}} dq} = \frac{e^{-\frac{\Delta H_r^*}{\mathcal{R}T}} \int_s^r dq}{e^{-\frac{\Delta H_s^*}{\mathcal{R}T}} \int_s^r dq} \quad , \tag{39}$$

wobei "r" bzw. "s" an den Integralzeichen bedeuten, daß die Integration nur über die radikalischen bzw. synchronen Anteile der Gesamtreaktion erfolgt. Damit ergibt sich aus (38) und (39)

$$\Delta\Delta\overline{S^*} = \mathcal{R} \ln \frac{\int_s^r (dq)}{\int (dq)} \quad , \tag{40}$$

d.h. man erhält in diesem Fall die tatsächliche Differenz der mittleren Aktivierungsentropien der radikalischen Reaktion ($\overline{\Delta S_r^{\neq}}$)und der mittleren Aktivierungsentropie der Synchron- Reaktion ($\overline{\Delta S_s^{\neq}}$).
In allen übrigen (möglichen) Fällen - z.B. Beteiligung "inaktiver Radikalpaare" an der Reaktion mit ($1 > R_i > R_r$) - ergibt sich für $\Delta\Delta\overline{S^{\neq}}$ stets ein zu kleiner Wert.
Stimmt also die mittlere Stereochemie der "CIDNP-aktiven" Radikalpaare nicht mit der mittleren Stereochemie der "CIDNP-inaktiven" überein ($1 > R_i > R_r$), so werden sowohl für $\Delta\Delta H$ als auch für $\Delta\Delta S$ zu kleine Werte gefunden.Besonders empfindlich sollte hierbei $\Delta\Delta S$ reagieren, da hierin bereits das (zu klein bestimmte) $\Delta\Delta H$ eingeht (Gl.38).

b) Temperaturabhängigkeit der Chlorid-CIDNP/Radikalischer Modul und Aktivierungsparameter

CIDNP-spektroskopische Untersuchungen der Bildung von 39 aus 18 ergeben, daß das Verhältnis V_C der CIDNP-Intensitäten im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von der Temperatur ist. Gleichzeitig konnte bei dieser Reaktion eine Temperaturabhängigkeit des radikalischen Moduls

---

44) H.Eyring, J.chem.Phys. 3,107 (1935).

festgestellt werden (Tab.1)

Tab.1 Temperaturabhängigkeit der Bildung von 39 aus 18.

T	$V_{EA}(I_{39b}/I_{39a})$	M_{SC}	Substrat
170	2,45	0,65	18a
180	2,30	0,67	18a
220	2,00	0,75	18a
170	0,64	0,70	18b
180	0,67	0,73	18b

Trägt man die Logarithmen des "Produktverhältnisses" V (Gl.33) gegen die reziproke Temperatur auf (Arrhenius-Diagramm), so erhält man die in Diagramm 1 gezeigten Geraden.

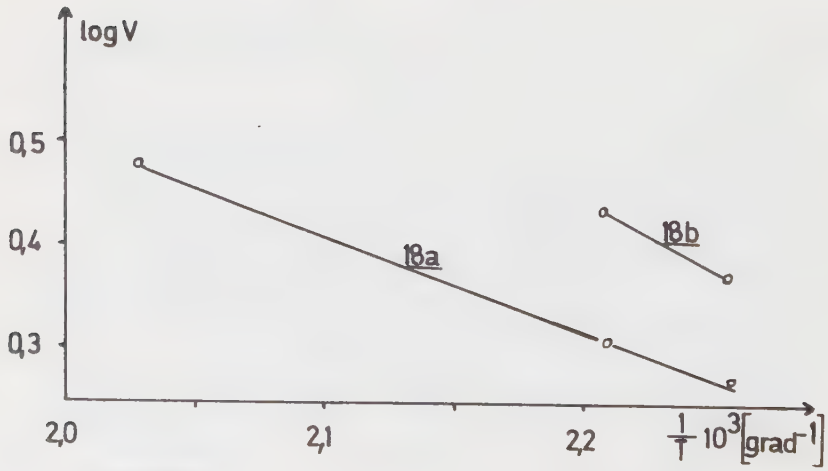


Diagramm: 1

Für ein Diagramm logV gegen $\frac{1}{T}$ war eine Gerade zu erwarten, da sowohl die radikalische Reaktion (homolytischer Bindungsbruch) als auch die Konkurrenzreaktion (Bildung des Carbeniumions bzw. S_N2-artiger Angriff des Lösungsmittels) einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung folgen sollten.

Aus der Steigung erhält man die Differenzen der Aktivierungsenthalpien und -entropien zwischen radikalischer und ionischer Reaktion anhand der Eyring-Gleichung. Für die Bildung von 39 ausgehend von 18a erhält man für $(\overline{\Delta H_r^{\neq}} - \overline{\Delta H_s^{\neq}}) = 4{,}3$ Kcal/Mol und für $\overline{\Delta\Delta S^*} = 10{,}9$ E.E.+) (Temperaturbereich 170° - 220°); ausgehend von 18b wurde $(\overline{\Delta H_r^{\neq}} - \overline{\Delta H_s^{\neq}}) = 6{,}0$ Kcal/Mol und $\overline{\Delta\Delta S^*} = 15{,}2$ E.E. bestimmt (Temperaturbereich 170° - 180°)++). vergleicht man diese Werte mit denen für radikalische (Beispiel: 2-Alkoxypyridin-Umlagerung 13→14 mit Benzhydryl als wandernde Gruppe, $\Delta H^{\neq} = 27$ Kcal/Mol und $\Delta S^{\neq} = 0$ E.E.)[30] und S_N2-Reaktionen ($\Delta H^{\neq} \approx 20$ Kcal und $\Delta S^{\neq} \approx -10$ E.E.)[45], so stimmen die für die Chloridbildung berechneten Differenzen der Aktivierungsparameter gut damit überein. Ergänzend muß hier noch betont werden, daß bei dieser Reaktion die bestimmten Differenzen die tatsächlichen Unter-

---

+) angegeben in cal/Grad Mol .

++) $\overline{\Delta\Delta H}$ und $\overline{\Delta\Delta S}$: siehe Abschnitt D5a

45) A.A.Frost und R.G.Pearson, "Kinetik und Mechanismen homogener Reaktionen", S.137, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.

schiede der Aktivierungsparameter ausdrücken (siehe Abschnitt D5a), da bei der radikalischen Produktbildung (Transferprozeß) alle Radikale zu Produkten mit gleichem Retentionsgrad führen. Dies hat seine Ursache darin, daß der CIDNP-erzeugende Schritt beim Transferprozeß nicht mit dem Retentionsgrad verknüpft werden kann, da der Retentionsgrad allein durch die Reaktion der freien Radikale - ob polarisiert oder nicht - mit dem Lösungsmittel festgelegt ist.

E. Zusammenfassung

Am Beispiel von 1,2- und 1,4-Verschiebungen zum Atom mit freiem Elektronenpaar, die möglicherweise nicht ausschließlich radikalisch verlaufen, wurde die Ermittlung eines "radikalischen Moduls" versucht. Eine Bestimmung dieser Größe, die mit dem radikalischen Anteil der betreffenden Reaktion verknüpft ist, gelang bei der Umlagerung von 2-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-chinolin-N-oxid zu N-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-2-chinolon sowie für die Bildung des Nebenprodukts 1,2-Diphenyl-2-methylbutylchlorid.
Des weiteren wurden 1,2-Umlagerungen untersucht (Sulfenat-Sulfoxid-, Meisenheimer- und Wittig-Umlagerung); ein radikalischer Modul konnte in diesen Fällen jedoch nicht ermittelt werden.

Experimenteller Teil

A. Allgemeines

Alle Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung destilliert und gegebenenfalls getrocknet. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden Uvasole der Firma Merck (Darmstadt) benutzt.

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

IR: Infrarot-Spektralphotometer, Modell IR8, der Firma Beckman Instruments, Inc., Fullerton, California.

NMR: "Varian HA100" der Firma Varian Associates, Palo Alto, California. Für die CIDNP-spektroskopischen Untersuchungen wurde das "Varian A60"-Gerät der selben Firma benutzt.

Die chemischen Verschiebungen der NMR-Spektren sind in δ-Werten angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Angaben über Aufspaltungen der Signale (eingeklammerte Symbole hinter den δ-Werten) haben folgende Bedeutung: s = Singulett, t = Triplett, m = Multiplett.

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät der Firma Büchi (Flawi/Schweiz) ermittelt. Schmelz- und Siedepunkte blieben unkorrigiert.

Die Analysen führte das Mikroanalytische Laboratorium des Organisch-chemischen Instituts der Universität Göttingen aus.

B. Versuche zur Darstellung der wandernden Gruppe

1. Phenylessigsäurechlorid

27,2 g (0,2 Mol) Phenylessigsäure werden im Überschuß mit Thionylchlorid versetzt und eine Std. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird i.Vak. entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert.

Ausb.: 29 g (94%), $Sdp._{14}$ 90°.

2. Desoxybenzoin

In einem 0,5-l-Dreihalskolben werden 16 g (0,12 Mol) fein gepulvertes Aluminiumchlorid zu 160 g (2 Mol) Benzol gegeben. Dazu werden unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser 15,5 g (0,1 Mol) Phenylessigsäurechlorid so zugetropft, daß die Innentemp. nicht über 20° ansteigt. Anschließend läßt man noch eine Std. rühren und dann über Nacht stehen. Man gießt vorsichtig auf etwa 100 g Eis und bringt ausgeschiedenes Aluminiumhydroxid mit etwas konz.HCl in Lösung. Die organ. Schicht wird abgetrennt und die wässr. Phase noch zweimal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden sorgfältig mit Wasser, 2-proz. Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen. Das Benzol wird i.Vak. entfernt. Umkristallisation aus Äthanol ergibt 17,6 g (90%) Desoxybenzoin, Schmp. 60°.

3. Äthyldesoxybenzoin[46)]

2,4 g (0,1 Mol) Natrium werden mit 46 g (1 Mol) Äthanol übergossen. Zum Reaktionsprodukt gibt man 19,6 g (0,1 Mol) fein gepulvertes Desoxybenzoin. Anschließend wird etwa fünf Min. erwärmt. Nach dem Erkalten werden zur klaren Lösung 15,6 g (0,1 Mol) Äthyljodid zugetropft und 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. abgezogen, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen, die äther. Phase über Natriumsulfat getrocknet und der Äther i.Vak. abdestilliert. Umkristallisation aus Äthanol ergibt 15,5 g (70%) Äthyldesoxybenzoin, Schmp. 58°.

4. 1,2-Diphenyl-2-methylbutanon

22,4 g (0,1 Mol) gut getrocknetes Äthyldesoxybenzoin werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst. Dazu gibt man 11,3 g (0,1 Mol) Kalium-tert.-Butanolat. Das Gemisch wird etwa 15 Min. erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung werden 14,2 g (0,1Mol) Methyljodid zugetropft und anschließend eine Std. unter Rückfluß erhitzt. Um eine vollständige Methylierung zu erreichen, wird noch einmal mit 4,5 g (0,04 Mol) Kalium-tert.-Butanolat metalliert und mit 5,7 g (0,04 Mol) Methyljodid versetzt. Anschließend wird das Tetrahydrofuran i.Vak. entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen, die

---

46) V.Meyer und L.Oelkers, B.21,1299 (1888).

äther. Phase über Natriumsulfat getrocknet und der Äther i.Vak. abdestilliert. Fraktionierte Destillation ergibt 16,9 g (71%) 1,2-Diphenyl-2-methylbutanol , $Sdp._{0,1}$ 115°.

5. 1,2-Diphenyl-2-methylbutanol [13]

1,4 g (0,05 Mol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 100 ml abs. Äther vorgelegt. Dazu läßt man 11,9 g (0,05 Mol) 1,2-Diphenyl-2-methylbutanon in 75 ml abs. Äther während zehn Min. unter Rühren zutropfen. Anschließend wird drei Stdn. nachgerührt. Überschüssiges Lithiumaliminiumhydrid zerstört man mit Essigester. Der ausgefallene Feststoff wird durch Zutropfen von eiskalter 5-proz. HCl-Lösung gelöst, die organ. Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther i.Vak. abdestilliert. Fraktionierte Destillation des Rückstandes ergibt 11,4 g 1,2-Diphenyl-2-methylbutanol , $Sdp._{0,05}$ 121-123°.

6. Trennung des Diastereomerengemisches von 1,2-Diphenyl-2-methylbutanol in die beiden Enantiomerengemische

Ein Gemisch von 14,4 g (0,06 Mol) 1,2-Diphenyl-2-methylbutanol , 9,75 g (0,067 Mol) Phthalsäureanhydrid und sechs ml abs. Pyridin wird bei 130° 24Stdn. erhitzt. Das leichtabgekühlte Reaktionsgemisch wird mit einem Gemisch aus 300 ml Eis, zehn ml konz. HCl und 200 ml Äther ge-

löst, die äther. Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zu einem Öl eingeengt. Dieses Öl wird in 50 ml abs. Äthanol gelöst und mit 1,5 N wässr. Kaliumhydroxid-Lösung gegen Phenolphthalein titriert. Das Kaliumsalz des Phthalats des erythro-Enantiomerengemisches kristallisiert sofort aus. Nach 2-stdg. stehen wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 16 g Phthalat. Dieses Salz wird aus abs. Äthanol umkristallisiert und ergibt 12 g des Kaliumsalzes.

Dieses Salz wird zusammen mit 2,4 g Kaliumhydroxid und 30 ml Äthylenglykol 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit drei Volumenteilen Wasser versetzt und das Gemisch mit Petroläther ausgeschüttelt. Die organ. Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zu einem Öl eingeengt. Fraktionierte Destillation ergibt 4,9 g (34%) erythro-1,2-Diphenyl-2-metnylbutanol[+)].

Das Filtrat des abgetrennten Kaliumphthalats (s.o.) wird eingeengt und das entstandene Öl zusammen mit 1,9 g Natriumhydrxid und 200 ml Wasser unter Rückfluß 18 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Petroläther ausgeschüttelt, die organ. Phase mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und das entstandene Öl destilliert. Ausb.: 4,3 g (30%), unreines threo-1,2-Diphenyl-2-methylbutanol.

+) Gemisch von Enantiomeren

Die 4,3 g (0,018 Mol) unreines threo-1,2-Diphenyl-2-methylbutanol werden in zehn ml abs. Pyridin gelöst, unter Eiskühlung mit 3,2 g (0,018 Mol) p-Nitrobenzoylchlorid versetzt und zwei Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Anschließend wird auf Eis gegossen, mit konz.HCl vorsichtig angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die organ. Phase wird mit gesättigter Soda-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Dreimalige Umkristallisation aus abs. Äthanol ergibt 4,5 g (64%) reines threo-p-Nitrobenzoat, Schmp. 140°.

Diese 4,5 g threo-p-Nitrobenzoat werden zusammen mit 3 g Natriumhydroxid, 4 g Kaliumhydroxid, 50 ml Methanol und 50 ml Wasser 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Methanol wird i.Vak. abdestilliert und anschließend die wässr. Phase mit Petroläther ausgeschüttelt. Die organ. Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und zu einem Öl eingeengt. Fraktionierte Destillation ergibt 2,4 g (90%) threo-p-Nitrobenzoat. Die Gesamtausbeute der Diastereomerentrennung an threo-p-Nitrobenzoat+) beträgt 16,7%.

7. Erythro-1,2-Diphenyl-2-methylbutyltosylat+,47)

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu einer Lösung von 7,2 g (0,03 Mol) erythro-1,2-Diphenyl-2-methylbutanol+) in 80 ml Benzol 1,6 g (0,04 Mol) Kalium gegeben und

---

+) Gemisch von Enantiomeren

47) D.J.Allinger und J.Cram, J.Amer.chem.Soc. 79,2358 (1957).

fünf Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 0° abgekühlt, unter Stickstoff 5,7 g (0,03 Mol) frisch umkristallisiertes p-Toluolsulfonsäurechlorid zugegeben und eine Std. gerührt. Anschließend wird filtriert (Achtung: metallisches Kalium) und das Filtrat mit Wasser, zweimal mit gesättigter Soda-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt (Badtemp. nicht über 25° !!). Der ölige Rückstand wird unter heftigem Schütteln in Pentan gelöst, erythro-1,2-Diphenyl-2-methylbutyltosylat kristallisiert spontan aus, nach Abkühlen auf 0 und Abfiltrieren erhält man 6,0 g (46%), Schmp. 54° (Zers.).

C. Versuche zur Umlagerung der 2-Alkoxychinolin-N-oxide

1. 2-Chlorchinolin-N-oxid

14 g (0,14 Mol) Maleinsäureanhydrid werden in 30 ml Chloroform gelöst und auf 0° gekühlt. Nach Zugabe von 2,8 g (0,025 Mol H_2O_2) 30-proz. Wasserstoffperoxid (Perhydrol) wird drei Stdn. unter Eiskühlung gerürt. Dann gibt man 1,6 g (0,01 Mol) 2-Chlorchinolin zu und rührt die Lösung fünf Tage bei 0°. Zur Auf Arbeitung wird die orange-rote Lösung filtriert und der Rückstand (Maleinsäure) noch zweimal mit je 20 ml Chloroform gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mehrmals mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt und dann mit Wasser gewaschen. Nach 3stdg. Trocknen über Natriumsulfat und Abfiltrieren wird zu einem Öl eingeengt, das über der fünffachen Menge Aluminiumoxid filtriert wird (Lösungsmittel: Chloroform). Das farblose Filtrat ergibt beim Einengen ein Öl. Man gibt 20 ml Aceton zu und versetzt mit drei ml Wasser. 2-Chlorchinolin-N-oxid kristallisiert spontan als Monohydrat. Ausb.: 1,2 g (72%), Schmp. 81-82° (wasserfrei 91°).

2. 2-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-chinolin-N-oxid

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu einer Lösung von 7,2 g (0,03 Mol) 1,2-Diphenyl-2-methylbutanol in 100 ml Benzol 1,6 g (0,04 Mol) metallisches Kalium gegeben und fünf Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch

wird auf 0° abgekühlt. Man gibt unter Stickstoff 5,4 g (0,03 Mol) 2-Chlorchinolin-N-oxid (trocken) zu und läßt zwei Stdn. rühren. Anschließend wird filtriert (Achtung: metallisches Kalium!!) und das Filtrat mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird i.Vak. bei 25° abdestilliert, der ölige Rückstand aus Essigester/Petroläther umkristallisiert und intensiv getrocknet. Ausgehend von erythro-1,2-Diphenyl-2-methylbutanol erhält man 5,2 g (45%) erythro-2-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-chinolin-N-oxid, Schmp. 140°.

NMR : (Alkylrest) $-CH_3$ 0,78 δ (t); $-CH_3$ 1,50 δ (s)
(Solvens: $CDCl_3$) $-CH_2$ (A) 1,84 δ (m) und (B) 2,50 δ (m)
$-CH$ 5,80 δ (s)

C-H-Best.:

$C_{26}H_{25}NO_2$ (383,5)	Ber.	C	81.43	H	6,57
	Gef.	C	81,34	H	6,69

Ausgehend von threo-1,2-Diphenyl-2-methylbutanol erhält man 5,0 g (43%) threo-2-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-chinolin-N-oxid, Schmp. 122°.

NMR : (Alkylrest) $-CH_3$ 0,76 δ (t); $-CH_3$ 1,61 δ (s)
(Solvens: $CDCl_3$) $-CH_2$ 2,27 δ (m)
$-CH$ 5,77 δ (s)

C-H-Best.:

$C_{26}H_{25}NO_2$ (383,5)	Ber.	C	81,43	H	6,57
	Gef.	C	81,58	H	6,38

3. N-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-2-chinolon

1,0 g (2,6 mMol) 2-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-chinolin-N-oxid werden in 10 ml Tetrachloräthylen gelöst und 70 Stdn. auf 120° erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert und der Rückstand aus abs.Äther umkristallisiert. Ausgehend von threo-2-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-chinolin-N-oxid erhält man 0,5 g (50%) threo-N-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-2-chinolon, Schmp. 95°.

NMR : (threo) $-CH_3$ 0,75 δ (t); $-CH_3$ 1,20 δ (s)
(Solvens: C_2Cl_4) $-CH_2$ 1,95 δ (m)
$-CH$ 6,24 δ (s)
NMR : (erythro) $-CH_3$ 0,78 δ (t); $-CH_3$ 1,18 δ (s)
(Solvens: C_2Cl_4) $-CH_2$ (A) 2,00 δ (m) und (B) 2,55 δ (m)
$-CH$ 6,17 δ (s)

4. 2-Chinolinol-N-oxid

4,0 g (0,02 Mol) 2-Chlorchinolin-N-oxid (Hydrat) gelöst in 20 ml 20-proz.Natronlauge werden drei Stdn. bei 100° gerührt. Die Lösung wird nach dem Abkühlen vorsichtig mit 10-proz.Salzsäure neutralisiert. Man extrahiert dreimal mit je 30 ml Chloroform und trocknet die vereinigten Extrate. Nach dem Abfiltrieren wird das Solvens abgezogen. Der Rückstand ergibt 1,6 g (50%) 2-Chinolinol-N-oxid, Schm. 180-181° (Methanol/Wasser).

5. 1,2-Diphenyl-2-methylbutylchlorid

Man versetzt 1,2-Diphenyl-2-methylbutanol mit einem zweifachen Überschuß Thionylchlorid und läßt 48 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Das überschüssige Thionylchlorid wird i.Vak. abgezogen. Man erhält eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich sowohl bei der Destillation als auch bei der Flüssigkeitssäulen-Chromatographie (Al_2O_3 und SiO_2) zersetzt.

Die Umsetzungen beider Alkohole - erythro und threo - ergeben ein Gemisch von erythro- und threo-1,2-Diphenyl-2-methylbutylchlorid. Erythro-1,2-Diphenyl-2-methylbutanol ergibt ein Verhältnis erythro/threo 2:1 ; die threo-Form des Alkohols ergibt ein solches von 1:2,3. (Die Produktverhältnisse wurden mit Hilfe der NMR-Spektren bestimmt.)

NMR : (erythro)	$-CH_3$	0,60 δ (t);	$-CH_3$	1,37 δ (s)
(Solvens: C_2Cl_4)	$-CH_2$	1,70 δ (m)		
	-CH	4,96 δ (s)		
NMR : (threo)	$-CH_3$	0,63 δ (t);	$-CH_3$	1,37 δ (s)
(Solvens: C_2Cl_4)	$-CH_2$	2,00 δ (m)		
	-CH	5,00 δ (s)		

6. Thermolyse von feuchtem 2-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-chinolin-N-oxid

Feuchtes 2-(1',2'-Diphenyl-2-methylbutoxy)-chinolin-N-oxid (nach der Umkristallisation nicht getrocknet) wird

in Tetrachloräthylen gelöst und 70 Stdn. bei 100° gerührt. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und aus Methanol/Wasser umkristallisiert, Schmp.181°; das NMR-Spektrum ist identisch mit 2-Chinolinol-N-oxid. Das Filtrat wird bei 40° i.Vak. zu einem Öl eingeengt. Ausgehend von erythro-2-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-chinolin-N-oxid erhält man eine Flüssigkeit, dessen NMR-Spektrum mit threo-1,2-Diphenyl-2-methylbutylchlorid übereinstimmt. Threo-2-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-chinolin-N-oxid ergibt überwiegend erythro-1,2-Diphenyl-2-methylbutylchlorid.

7. CIDNP-spektroskopische Untersuchungen zur Umlagerung der 2-Alkoxychinolin-N-oxide

Zu 100mg (0,26 mMol) 2-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-chinolin-N-oxid werden im NMR-Röhrchen 0,5 ml Hexachloraceton gegeben und leicht erwärmt, damit eine homogene Lösung entsteht. Anschließend wird das NMR-Röhrchen in den auf 170° vorgewärmten Meßkopf des NMR-Spektrometers gebracht. Nach 30 sec. wird das Spektrum der Lösung mit einer Schreibergeschwindigkeit von 500 Hz in 250 sec. aufgenommen. Bei δ = 6,30 ppm bzw. 6,36 ppm werden Emissionslinien für das Benzylproton von erythro- bzw. threo-N-(1',2'-Diphenyl-2'-methylbutoxy)-2-chinolon und bei δ = 4,96 ppm bzw. 5,00 ppm verstärkte Absorptionslinien für das Benzylproton von erythro- bzw. threo-1,2-Diphenyl-2-methylbutylchlorid beobachtet. Alle Linien gehen nach zehn Min. in normale Absorptionsbanden über.

D. Versuche zur Sulfoniumylid-Sulfid-Umlagerung

1. Threo-Methyl-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-sulfid

Zu 50 ml Tetrahydrofuran, das auf -70° gekühlt wird, werden unter Stickstoff 20 ml (0,03 Mol Butyl-Lithium) einer 1,5 N n-Butyl-lithium-Lösung gegeben. Anschließend werden gegen den Stickstoffstrom 1,5 g (0,03 Mol) Methylmercaptan zugetropft (man stellt die Gasflasche auf den Kopf und läßt die Flüssigkeit auslaufen), dann werden 8,52 g (0,02 Mol) erythro-1,2-Diphenyl-2-methyltosylat gegen den Stickstoffstrom zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wird der Äther i.Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausb.: 4,8 g (89%) threo-Methyl-1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-sulfid, Sdp.$_{0,1}$ 113°.

NMR : (CCl_4)

$-CH_3$	0,66 δ (t);	$-CH_3$ 1,40 δ (s);
$S-CH_3$	1,68 δ (s)	
$-CH_2$	2,02 δ (m)	
$-CH$	4,82 δ (s)	

C-H-Best.:

$C_{18}H_{22}S$	(270,2)	Ber.	C	79,94	H	8,20
		Gef.	C	80,15	H	8,22

2. Threo-Methyl-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-sulfid plus Phenacylbromid

2,0 g (0,01 Mol) feingepulvertes Phenacylbromid wurden unter gelinden Erwärmen in 2,7 g (0,01 Mol) Threo-Methyl-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-sulfid gelöst. Diese Lösung wurde sieben Tage bei Raumtemp. stehen gelassen. Im entstandenen tiefbraunen Reaktionsgemisch konnte kein Additionsprodukt nachgewiesen werden.

E. Versuche zur Stevens-Umlagerung

1. Threo-1,2-Diphenyl-2-methylbutyl-amin

17,0 g (0,04 Mol) erythro-1,2-Diphenyl-2-methylbutyltosylat werden in 100 ml trockenem Hexamethylphosphorsäuretriamid mit 34 g (0,62 Mol) Natriumazid zwölf Stdn. unter Rühren auf 80° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in 200 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organ. Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wird der Äther i.Vak. abgezogen. Man erhält ein zähflüssiges farbloses Öl.
IR : ν = 2105 cm^{-1} ($-N_3$).
Das zähflüssige Öl wird in 100 ml Äther gelöst und unter Rühren zu einer Suspension von 3 g (0,11 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml abs. Äther so zugetropft, daß der Äther unter Rückfluß siedet. Anschließend wird weitere drei Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid wird mit feuchtem Äther zerstört. Danach zerstört man den Komplex mit dest. Wasser. Die anorgan. Salze werden durch Filtrieren entfernt, die äther. Lösung mit halbkonz.HCl ausgeschüttelt und das Amin anschließend wieder durch Neutralisation mit Natriumhydroxid (fest) unter Eiskühlung in Freiheit gesetzt. Die schwach basische Lösung wird ausgeäthert, die äther. Lösung über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und das entstandene Öl destilliert. Ausb.: 4,8 g (50%) threo-1,2-

Diphenyl-2-methylbutylamin, Sdp.$_{0,05}$ 100°.

NMR : $-CH_3$ 0,64 δ (t); $-CH_3$ 1,22 δ (s)

(CCl_4) $-CH_2$ (A) 1,50 δ (m) und (B) 2,08 δ ( )

$-CH$ 3,88 δ (s)

C-H-Best.:

$C_{17}H_{21}N$	(239,4)	Ber.	C	85,30	H	8,84
		Gef.	C	85,18	H	8,86

2. Threo-N,N-Dimethyl-N-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-amin

3,6 g (0,015 Mol) threo-1,2-Diphenyl-2-methylbutylamin werden unter Kühlung zu 3,8 ml (0,075 Mol HCO_2H) 90-proz. Ameisensäure gegeben und dann 2,8 ml (0,033 Mol H_2CHO) 35-proz. Formaldehyd-Lösung hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird zwölf Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 2,5 ml konz. HCl wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt, der Rückstand in 20 ml Wasser aufgenommen, mit 25-proz. Natronlauge alkalisch gemacht und dreimal ausgeäthert. Dann wird die äther.Lösung über Ätzkali getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert. Ausb.: 2,5 g (62,5%) threo-N,N-Dimethyl-N-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-amin, Sdp.$_{0,1}$ 110°.

NMR : $-CH_3$ 0,70 δ (t); $-CH_3$ 1,57 δ (s);

(CCl_4) $N-CH_3$ 2,02 δ (s)

$-CH_2$ 1,72 δ (m)

$-CH$ 3,51 δ (s)

C-H-Best.:

$C_{19}H_{25}N$	(267,4)	Ber.	C	85,34	H	9,42
		Gef.	C	85,43	H	9,52

3. Threo-N,N-Dimethyl-N-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-amin plus Phenacylbromid

2,0 g (0,01 Mol) Phenacylbromid wurden mit 2,7 g (0,01 Mol) threo-N,N-Dimethyl-N-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-amin in 30 ml abs.Benzol 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es entstand eine braune Lösung, in der sich kein Additionsprodukt nachweisen ließ.

F. Versuche zur Meisenheimer-Umlagerung

1. Threo-N,N-Dimethyl-N-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-N-oxid-hydrochlorid

1,3 g (5 mMol) threo-N,N-Dimethyl-N-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-amin werden in drei ml Chloroform gelöst und mit 1,8 g (10 mMol) Monoperphthalsäure[48] bei 5° gerührt. Nach 24 Stdn. hat sich das Phthalat der Verbindung abgeschieden. Das Reaktionsgemisch wird in 30ml Chloroform gelöst, HCl-Gas eingeleitet, bis die Phthalsäure ausgefallen ist, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das rohe Hydrochlorid wird dreimal aus Aceton umkristallisiert und i.Vak. getrocknet.

Ausb.: 0,8 g (53%) threo-N,N-Dimethyl-N-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-N-oxid-hydrochlorid, Schmp. 157°.

NMR : $-CH_3$ 0,75 δ (t); $-CH_3$ 1,42 δ (s);
(CD_3OD) $N-CH_3$ 3,30 δ (s)
$-CH_2$ (A) 2,35 δ (m) und (B) 2,70 δ (m)
$-CH$ 5,29 δ (s)

C-H-Best.:

$C_{19}H_{26}ClNO$	(319,9)	Ber.	C	71,34	H	8,19
		Gef.	C	71,34	H	8,17

2. CIDNP-spektroskopische Untersuchungen zur Meisenheimer-Umlagerung

96 mg (0,3 mMol) threo-N,N-Dimethyl-N-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-N-oxid-hydrochlorid wurden in einem NMR-Röhrchen in 0,25 ml Tetradeuteromethanol gelöst und mit einer Lösung von Trideuteromethanolat (0,3 mMol in 0,25 ml Tetradeuteromethanolat) versetzt. Anschließend wurde das NMR-Röhrchen in den auf 70° vorgewärmten Meßkopf des NMR-Spektrometers gebracht. Diese Untersuchungen ergaben wie auch die bei 50° und 60° keine positiven CIDNP-spektroskopischen Ergebnisse.

G. Versuche zur Wittig-Umlagerung

1. Benzyl-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-äther

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu einer Lösung von 4,8 g (0,02 Mol) 1,2-Diphenyl-2-methylbutanol in 70 ml Benzol gegen den Stickstoffstrom 0,5 g (ca. 0,02 Mol) Natriumhydrid gegeben und fünf Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden 4,3 g (0,025 Mol) Benzylbromid in 30 ml Benzol zugetropft und weitere fünf Tage unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser gewaschen, das Benzol i.Vak. entfernt und das entstandene Öl über der zehnfachen Menge Aluminiumoxid filtriert (CCl_4 als Lösungsmittel). Ausgehend von erythro-1,2-Diphenyl-2-methylbutanol erhält man 3,5 g (50%) erythro-Benzyl-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-äther, Schmp. 73°(Äthanol).

NMR : (CCl_4)
$-CH_3$ 0,60 δ (t); $-CH_3$ 1,25 δ (s)
$-CH_2$ 1,75 δ (m); $O-CH_2$ 4,12 δ (AB-Spektr.)
$-CH$ 4,22 δ (s)

C-H-Best.:

$C_{24}H_{26}O$ (330,5) Ber. C 87,23 H 7,93
Gef. C 87,34 H 7,96

Ausgehend von threo-1,2-Diphenyl-2-methylbutanol erhält man ein zähflüssiges Öl. Ausb.: 3,0 g (45%) threo-Benzyl-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-äther.

NMR : (CCl_4)
$-CH_3$ 0,66 δ (t); $-CH_3$ 1,15 δ (s)
$-CH_2$ 1,96 δ (m); $O-CH_2$ 4,30 δ (AB-Spektr.)
$-CH$ 4,36 δ (s)

2. CIDNP-spektroskopische Untersuchungen zur Wittig-Umlagerung

Zu 100 mg (0,3 mMol) Benzyl-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-äther in 0,2 ml Oktadeuterotetrahydrofuran wurden in einem NMR-Röhrchen - in Analogie zum Pedersen'schen Verfahren[32e] - unter Eiskühlung 0,4 ml (0,48 mMol n-Butyllithium) einer 1,2N n-Butyllithium-Lösung in Benzol gegeben. Das NMR-Röhrchen wurde in den auf 90° vorgewärmten Meßkopf des NMR-Spektrometers gebracht. Es konnten keine CIDNP-Signale beobachtet werden.

H. Versuche zur Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung

1. p-Tolyl-sulfensäurechlorid[49]

300 ml trockenes CCl_4 werden in einem 500 ml Dreihalskolben gegeben, der mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Trokkenrohr und Gaseinleitungsrohr versehen ist. Dort hinein wird mit konz. Schwefelsäure getrocknetes Chlor unter Rühren so zugegeben, daß alles eingeleitete Chlor vom Lösungsmittel aufgenommen wird. Nach 1,5 - 2,0 Stdn. sind ca. 31 g (0,44 Mol) Chlor gelöst; die Lösung ist jetzt grün-gelb gefärbt. Das Gaseinleitungsrohr wird durch ein Trockenrohr ersetzt, die Lösung mit Eiswasser gekühlt und durch ein Tuch vor Licht geschützt. Ein oder zwei Jodkristalle werden in die Lösung gegeben und anschließend eine Lösung von 24 g (0,2 Mol) p-Methylthiophenol in 50 ml trockenem CCl_4 unter Rühren während einer Std. zugetropft. Die orange gefärbte Lösung wird noch eine weitere halbe Std. gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Chlor werden bei möglichst tiefer Temp. schnell abgezogen.Man erhält eine orange-rote Flüssigkeit. Schnelle Destillation unter reduziertem Druck ergibt 30 g (90%) rotes leicht flüssiges p-Tolyl-sulfinsäurechlorid, $Sdp._{0,8}$ 66 - 68°.

---

49) F.Kurzer und J.R.Powell, Org.Synthesis, Coll.Vol.934 (1963).

2. p-Tolyl-sulfensäure-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-ester

Zu einer Lösung von 4,8 g (0,02 Mol) 1,2-Diphenyl-2-methylbutanol und 1,6 g (0,02 Mol) Pyridin in 100 ml trokkenem CCl_4 werden 3,18 g (0,02 Mol) p-Tolyl-sulfinsäurechlorid unter Rühren zugetropft (eine Std.). Anschließend wird eine weitere Std. nachgerührt, die organ. Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und zu einem zähflüssigen schwach gelben Öl eingeengt. Ausgehend von erythro-1,2-Diphenyl-2-methylbutanol erhält man 6,5 g (90%) rohes, durch 1,2-Diphenyl-2-methylbutanol verunreinigten erythro-p-Tolyl-sulfensäure-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-ester.

NMR : $-CH_3$ 0,54 δ (t); $-CH_3$ 1,24 δ (s)
(CCl_4) p-CH_3 2,25 δ (s)
$-CH_2$ (A) 1,25 δ (m) und (B) 1,97 δ (m)
-CH 4,38 δ (s)

Ausgehend von threo-1,2-Diphenyl-2-methylbutanol erhält man 6,0 g (83%) rohes, durch threo-1,2-Diphenyl-2-methylbutanol verunreinigten threo-p-Tolyl-sulfensäure-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-ester.

NMR : $-CH_3$ 0,57 δ (t); $-CH_3$ 1,26 δ (s)
(CCl_4) p-CH_3 2,25 δ (s)
$-CH_2$ 1,81 δ (m)
-CH 4,40 δ (s)

3. CIDNP-spektroskopische Untersuchungen zur Sulfensäureester-Sulfoxid-Umlagerung

110 mg (0,3 mMol) p-Tolyl-sulfensäure-(1,2-diphenyl-2-methylbutyl)-ester werden im NMR-Röhrchen in 0,5 ml Hexachloraceton gelöst. Das NMR-Röhrchen wird in den auf 170° vorgewärmten Meßkopf des NMR-Spektrometers gebracht. Nach 30 sec. wird das Spektrum der Lösung mit einer Schreibergeschwindigkeit von 500 Hz in 250 sec. aufgenommen. Bei δ = 4,56 ppm (erythro-Ausgangsverbindung) bzw. 4,53 ppm (threo-Ausgangsverbindung), bei δ = 3,85 ppm und 3,82 ppm sowie bei δ = 3,45 ppm und 3,39 ppm werden Emissionslinien beobachtet. Bei δ = 4,96 ppm bzw. 5,00 ppm werden verstärkte Absorptionslinien registriert. Nur die verstärkten Absorptionen (erythro- bzw. threo-1,2-Diphenyl-2-methylbutylchlorid) zeigen nach Beendigung der Reaktion Endabsorptionen.

Lebenslauf

Am 15. November 1943 wurde ich als Sohn des kaufm. Angestellten Kurt Wilde und seiner Ehefrau Wanda, geb. Stolper, in Leitmeritz geboren.
Von 1950-55 besuchte ich die Volksschule in Eddesse/ Krs. Peine und anschließend das Ratsgymnasium in Peine.
Nach meinem Abitur 1965 diente ich zwei Jahre bei der Bundeswehr. Im Sommersemester 1967 begann ich das Studium der Chemie in Göttingen. Dort bestand ich im Oktober 1970 das Diplom-Vorexamen. Unter der Leitung von Herrn Dr. F. Gerhart fertigte ich meine Diplomarbeit an und legte im Juni 1972 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Seitdem arbeite ich unter Anleitung von Herrn Dr. F. Gerhart an meiner Doktorarbeit.